

**SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN
VON
(THIO-)FORMYLDITHIOCARBAMATEN**

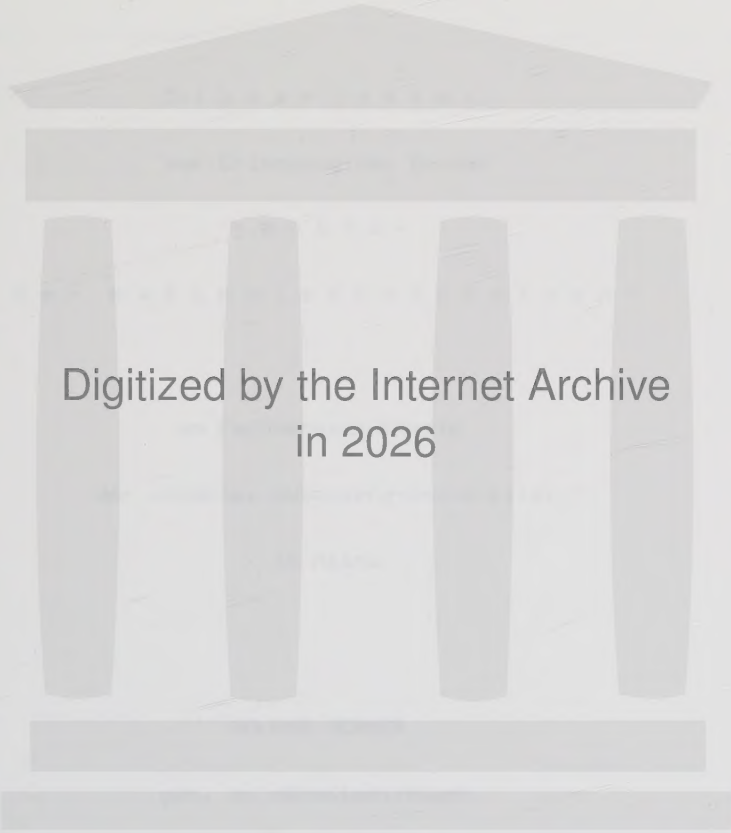
Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

ROLAND GERNER
geboren in Höchststadt / Aisch

Mainz 1984





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554412_0055

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN
VON
(THIO-)FORMYLDITHIOCARBAMATEN

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Grades

" D o k t o r

d e r N a t u r w i s s e n s c h a f t e n "

am Fachbereich Chemie
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

ROLAND GERNER

geb. in Höchststadt/Risch

Mainz, 1984

Dekan:

Prof. Dr. G. Strobl

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. G. Gattow

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. M. Dräger

3. Berichterstatter:

Prof. Dr. B. Krebs/Münster

Tag der mündlichen Prüfung: 10. 5. 1984

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Professor Dr. G. Gattow in der Zeit vom Januar 1981 bis Oktober 1983 im Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz angefertigt.

Herrn Prof. Dr. G. Gattow gilt mein besonderer Dank für zahlreiche Anregungen und klärende Diskussionen.

Allen Kollegen und Mitarbeitern danke ich für ihre Hilfsbereitschaft, besonders Frau Dr. G. Kiel und Herrn Prof. Dr. M. Dräger für die Unterstützung bei der Erstellung der Röntgenstrukturanalysen, sowie Herrn Dr. B. Mathiasch für die Einführung in die NMR-Spektroskopie.

Abkürzungen und Symbole

Abb.	Abbildung
as	asymmetrisch
ber.	berechnet
br	breit
CN	Koordinationszahl
Du	Duplett
d	Dichte
d(exp.)	experimentell bestimmte Dichte
d(rönt.)	röntgenographisch ermittelte Dichte
e	Elementarladung
fl	flach
Hr	relative Häufigkeit
i.p.	in plane
I	Intensität
Kap.	Kapitel
Lit.	Literatur
LM	Lösungsmittel
m	Masse, mittel
ms	mittel stark
mw	mittel schwach
MG	Molekulargewicht
Mu	Multiplet
n	Brechungsindex
o.o.p.	out of plane
pyk	pyknometrisch
Qu	Quadruplett
r	Radius
s	stark, symmetrisch
s.	siehe
Sbm	Schwebemethode
sh	Schulter
Si	Singulett
Tab.	Tabelle
Tr	Triplet
vgl.	vergleiche
V _M	Molvolumen
vs	sehr stark
vw	sehr schwach
w	schwach
Zers.	Zersetzung

δ	chemische Verschiebung
δ	i.p. Deformationsschwingung
ϵ	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
γ	o.o.p. Deformationsschwingung
λ	Wellenlänge
ν	Valenzschwingung (Streckschwingung)
ρ	rocking - Schwingung

Abkürzungen für chemische Verbindungen

Ac ₂ O	Essigsäureanhydrid
Ar	substituierter Aromat
[FDTC]	[S ₂ C-NH-CO-H]-Anion
[FMDTC]	[S ₂ C-NCH ₃ -CO-H]-Anion
[MTFDTC]	[S ₂ C-NCH ₃ -CS-H]-Anion
Ph	Phenyl (C ₆ H ₅ -)
[TFDTC]	[S ₂ C-NH-CS-H]-Anion
TBA	[N(C ₆ H ₅) ₄]-Kation

Die Tabellen sind durch fortlaufende Nummerierung gekennzeichnet.
Die im Anhang aufgeführten Abbildungen sind durch vorgestellte
Buchstaben A, B, C, D hervorgehoben.

Verzeichnis der verwendeten Geräte

1. Einkristallaufnahmen: Precession-Kamera V 925, Fa. Nonius-Delft.
Weißenberg-Kamera, Fa. Huber.
CAD 4 - Diffraktometer, Fa. Enraf-Nonius.
2. Elektronenanregungsspektren: Spektralphotometer DM4, Fa. Zeiss.
3. IR-Spektren: Gitterspektrograph III G, Fa. Leitz (4000-530 1/cm).
Jasco IRA-2, Fa. Japan Spektroskopie Co. (4000-400 1/cm).
Spektrometer IR 4220, Fa. Beckmann (4000-250 1/cm).
4. Massenspektren: a) Elektronenstoßionisation: ATLAS MAT CH4,
Fa. Varian, Ionisierungsenergie 70 eV,
die in den Spektren angegebenen Temperaturen beziehen sich auf die Probenheizung.
b) Felddesorption: MAT 711, Fa. Varian.
5. NMR-Spektren: WP 80, Fa. Bruker.
1H-NMR-Spektren: 80.17 MHz
13C-NMR-Spektren: 20.15 MHz (1H-entkoppelt)
Die chemischen Verschiebungen aller Spektren sind auf TMS als Standard bezogen.
6. Schmelzpunktbestimmung: Heiztischmikroskop, Fa. Reichert.
7. Thermogravimetrie: Thermowaage TG 750, Fa. Stanton Redcroft.
Die gemörsterten Substanzen wurden im N₂-Strom (25 ml/min) in einem Platintiegel aufgeheizt. Eine Korrektur für die Auftriebsänderung von Tiegel und Probe wurde nicht durchgeführt [161]. Die aufgeführten Ergebnisse sind jeweils Mittelwerte aus mehreren Messungen.
8. Elementaranalysen:
 - a) C.H.N - Analysen: Durchführung im mikroanalytischen Labor des Instituts für organische Chemie der Universität Mainz.
 - b) Metallgehalt : gravimetrisch durch Abbrauchen mit konz. H₂SO₄ [76.93].
 - c) Schwefelgehalt : Schwefelanalyse nach SCHÖNIGER [76.195-197].

	Seite
1. Einleitung.....	1
1.1. Einführung in die Chemie der Dithiocarbamate.....	1
1.2. Einführung in die Chemie der Acyldithiocarbamate....	4
1.3. Aufgabenstellung.....	11
1.4. (Thio-)formyldithiocarbamate.....	12
2. Die N-Formyldithiocarbamidsäure und ihre Derivate...15	
2.1. Salze der N-Formyldithiocarbamidsäure.....	16
2.1.1. Darstellung.....	16
2.1.1.1. Darstellung von $M[S_2C-NH-CO-H]$ mit $M = Na(\cdot H_2O)$, K, Rb, Cs, Ba/2($\cdot 2H_2O$).....	16
2.1.1.2. Darstellung von $NH_4[[S_2C-NH-CO-H]]$	18
2.1.1.3. Darstellung von $[N(n-C_4H_9)_4][S_2C-NH-CO-H]$	18
2.1.1.4. Darstellung von $Tl[S_2C-NH-CO-H]$	19
2.1.2. Elementaranalysen.....	19
2.1.3. Eigenschaften.....	20
2.1.4. Thermogravimetrie.....	21
2.1.5. IR-Spektren.....	23
2.1.6. NMR-Spektren.....	26
2.1.7. Massenspektren.....	29
2.1.8. Elektronenanregungsspektren.....	31
2.1.9. Röntgenstrukturanalyse von Kalium-N-formyldithio- carbamat.....	32
2.2. Die N-Formyldithiocarbamidsäure.....	55
2.2.1. Darstellung und Eigenschaften.....	55
2.2.2. IR-Spektren.....	56
2.2.3. NMR-Spektren.....	58
2.2.4. Massenspektrum.....	59
2.2.5. Elektronenanregungsspektrum.....	60
2.3. Ester der N-Formyldithiocarbamidsäure.....	61
2.3.1. Darstellung und Eigenschaften.....	61
2.3.2. IR-Spektren.....	62
2.3.3. NMR-Spektren.....	64
2.3.4. Massenspektren.....	65
2.3.5. Elektronenanregungsspektren.....	67
3. Die N-Thioformyldithiocarbamidsäure und ihre Derivate.....	68
3.1. Salze der N-Thioformyldithiocarbamidsäure.....	69
3.1.1. Darstellung.....	69
3.1.1.1. Darstellung von Thioformamid.....	69

3.1.1.2. Darstellung von $[N(n-C_4H_9)_4][S_2C-NH-CS-H]$	70
3.1.1.3. Darstellung von $M[S_2C-NH-CS-H]$ mit M = Na($\cdot 0.5H_2O$), K, Rb, Cs, NH_4 , Ba/2($\cdot 3CH_3OCH_2CH_2OH$).....	70
3.1.1.4. Darstellung von $Tl[S_2C-NH-CS-H]$	73
3.1.2. Elementaranalysen.....	73
3.1.3. Eigenschaften.....	74
3.1.4. Thermogravimetrie.....	76
3.1.5. IR-Spektren.....	77
3.1.6. NMR-Spektren.....	80
3.1.7. Massenspektren.....	87
3.1.8. Elektronenanregungsspektrum und Zerfall von $K[S_2C-NH-CS-H]$ in Wasser.....	89
3.1.9. Röntgenstrukturanalyse von Tetra-n-butylammonium- N-thioformylldithiocarbamat.....	91
3.2. Die N-Thioformylldithiocarbamidsäure.....	104
3.3. Ester der N-Thioformylldithiocarbamidsäure.....	105
3.3.1. Darstellung und Eigenschaften.....	105
3.3.2. IR-Spektren.....	107
3.3.3. NMR-Spektren.....	109
3.3.4. Massenspektren.....	110
3.3.5. Elektronenanregungsspektren.....	112
3.4. 1.2.4-Dithiazol-3-thion und 5-Phenyl-1.2.4- dithiazol-3-thion.....	113
3.4.1. Darstellung von 5-Phenyl-1.2.4-dithiazol-3-thion....	113
3.4.2. Darstellung und Eigenschaften von 1.2.4-Dithiazol-3-thion.....	114
3.4.2.1. IR-Spektrum.....	115
3.4.2.2. NMR-Spektrum.....	116
3.4.2.3. Massenspektrum.....	116
3.4.2.4. Elektronenanregungsspektrum.....	117
4. Die N-Formyl-N-methyldithiocarbamidsäure und ihre Derivate.....	118
4.1. Salze der N-Formyl-N-methyldithiocarbamidsäure.....	119
4.1.1. Darstellung.....	119
4.1.1.1. Darstellung von $Na[S_2C-NCH_3-CO-H]$	119
4.1.1.2. Darstellung von $K[S_2C-NCH_3-CO-H]$	119
4.1.1.3. Darstellung von $M[S_2C-NCH_3-CO-H]$ mit M = Rb, Cs, NH_4	120
4.1.1.4. Darstellung von $Ba[S_2C-NCH_3-CO-H] \cdot 2DMF$	120
4.1.1.5. Darstellung von $Tl[S_2C-NCH_3-CO-H]$	121
4.1.1.6. Darstellung von $[N(n-C_4H_9)_4][S_2C-NCH_3-CO-H]$	121

4.1.2.	Elementaranalysen.....	122
4.1.3.	Eigenschaften.....	122
4.1.4.	Thermogravimetrie.....	124
4.1.5.	IR-Spektren.....	125
4.1.6.	NMR-Spektren.....	127
4.1.7.	Massenspektren.....	129
4.1.8.	Elektronenanregungsspektren.....	132
4.2.	Die N-Formyl-N-methyldithiocarbamidsäure.....	133
4.2.1.	Darstellung einer Lösung von $\text{HCO-NCH}_3\text{-CS-SH}$ in Aceton- d_6	133
4.2.2.	NMR-Spektren.....	133
4.3.	Ester der N-Formyl-N-methyldithiocarbamidsäure.....	135
4.3.1.	Darstellung und Eigenschaften.....	135
4.3.2.	IR-Spektren.....	136
4.3.3.	NMR-Spektren.....	138
4.3.4.	Massenspektren.....	139
4.3.5.	Elektronenanregungsspektren.....	141
4.4.	N,N'-Diformyl-N,N'-dimethylthiuramdisulfid.....	142
4.4.1.	Darstellung und Eigenschaften.....	142
4.4.2.	IR-Spektrum.....	143
4.4.3.	NMR-Spektren.....	144
4.4.4.	Massenspektren.....	145
4.4.5.	Elektronenanregungsspektrum.....	146
5.	Die N-Methyl-N-thioformyldithiocarbamidsäure und ihre Derivate.....	147
5.1.	Salze der N-Methyl-N-thioformyldithiocarbamidsäure..	148
5.1.1.	Darstellung.....	148
5.1.1.1.	Darstellung von N-Methylthioformamid.....	148
5.1.1.2.	Darstellung von $\text{M[S}_2\text{C-NCH}_3\text{-CS-H]}$ mit $\text{M} = \text{K, Rb, Cs}$..	149
5.1.1.3.	Darstellung von $\text{Tl[S}_2\text{C-NCH}_3\text{-CS-H]}$	149
5.1.1.4.	Darstellung von $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4][\text{S}_2\text{C-NCH}_3\text{-CS-H}]$	150
5.1.2.	Elementaranalysen.....	150
5.1.3.	Eigenschaften.....	151
5.1.4.	Thermogravimetrie.....	152
5.1.5.	IR-Spektren.....	153
5.1.6.	NMR-Spektren.....	155
5.1.7.	Massenspektren.....	156
5.1.8.	Elektronenanregungsspektrum und Zerfall von $\text{K[S}_2\text{C-NCH}_3\text{-CS-H]}$ in Wasser.....	156
5.2.	Die N-Methyl-N-thioformyldithiocarbamidsäure.....	159
5.3.	N-Methyl-N-thioformyldithiocarbamidsäure- S-methylester.....	160

5.3.1.	Darstellung und Eigenschaften.....	160
5.3.2.	IR-Spektrum.....	161
5.3.3.	NMR-Spektren.....	162
5.3.4.	Massenspektrum.....	163
5.3.5.	Elektronenanregungsspektrum.....	164
5.4.	N-Methyl-1,2,4-dithiazol-3,5-dithion.....	165
5.4.1.	Darstellung und Eigenschaften.....	165
5.4.2.	IR-Spektrum.....	166
5.4.3.	NMR-Spektren.....	167
5.4.4.	Massenspektren.....	167
5.4.5.	Elektronenanregungsspektrum.....	168
6.	Vergleichende Diskussion der dargestellten Dithiocarbamate.....	169
6.1.	Thermische Stabilität.....	169
6.2.	IR-Spektren - Diskussion und Zuordnung.....	170
6.3.	NMR-Spektren - Diskussion und Zuordnung.....	178
6.4.	Elektronenanregungsspektren - Diskussion und Zuordnung.....	183
7.	Schwer- und Übergangsmetallsalze der dargestellten Dithiocarbamate.....	185
8.	Zusammenfassung.....	186
9.	Literaturverzeichnis.....	188

Anhang

A.	IR-Spektren.....	196
A.1.	N-Formyldithiocarbamate.....	196
A.2.	N-Thioformyldithiocarbamate.....	200
A.3.	N-Formyl-N-methyldithiocarbamate.....	204
A.4.	N-Methyl-N-thioformyldithiocarbamate.....	208
B.	NMR-Spektren.....	211
B.1.	N-Formyldithiocarbamate.....	211
B.1.1.	¹ H-NMR-Spektren.....	211
B.1.2.	¹³ C-NMR-Spektren.....	216
B.2.	N-Thioformyldithiocarbamate.....	218
B.2.1.	¹ H-NMR-Spektren.....	218
B.2.2.	¹³ C-NMR-Spektren.....	224
B.3.	N-Formyl-N-methyldithiocarbamate.....	227
B.3.1.	¹ H-NMR-Spektren.....	227
B.3.2.	¹³ C-NMR-Spektren.....	231

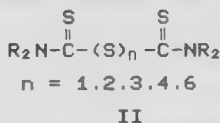
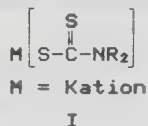
B.4.	N-Methyl-N-thioformyldithiocarbamate.....	233
B.4.1.	^1H -NMR-Spektren.....	233
B.4.2.	^{13}C -NMR-Spektren.....	234
C.	Thermogramme.....	236
C.1.	N-Formyldithiocarbamate.....	236
C.2.	N-Thioformyldithiocarbamate.....	237
C.3.	N-Formyl-N-methyldithiocarbamate.....	238
C.4.	N-Methyl-N-thioformyldithiocarbamate.....	239
D.	Strukturchemische Volumenregel.....	240
D.1.	$\text{M}[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CO}-\text{H}]$ mit $\text{M} = \text{Alkalimetall und Thallium}$	240
D.2.	$\text{M}[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CS}-\text{H}]$ mit $\text{M} = \text{Alkalimetall und Thallium}$	240
D.3.	$\text{M}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]$ mit $\text{M} = \text{Alkalimetall und Thallium}$	240
D.4.	$\text{M}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CS}-\text{H}]$ mit $\text{M} = \text{Alkalimetall und Thallium}$	240
E.	Fo/Fc-Tabellen.....	241
E.1.	Kalium-N-formyldithiocarbamat.....	241
E.2.	Tetrabutylammonium-N-thioformyldithiocarbamat.....	245

1. Einleitung

1.1. Einführung in die Chemie der Dithiocarbamate

Dithiocarbamate sind Halbamide der Dithiokohlensäure (I), wobei der Rest R bei technisch wichtigen Dithiocarbamaten meist aus Alkyl- und Arylgruppen besteht.

Bei den in der vorliegenden Arbeit synthetisierten (Thio-)formyl-dithiocarbamaten ist der Rest NR_2 : $-\text{NH}-\text{CO}-\text{H}$, $-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}$, $-\text{NH}-\text{CS}-\text{H}$, und $-\text{NCH}_3-\text{CS}-\text{H}$. Technisch wichtig sind die Ammonium- und Metallsalze der N-disubstituierten Dithiocarbamidsäuren, deren Ester und die Thiuramsulfide (II).



Dithiocarbamate sowie Thiuramsulfide finden technische Anwendung als Antioxidantien, als Vulkanisationsbeschleuniger bei der Kautschukvulkanisation, als Fungizide, Nematizide, als Flotationsmittel bei der Erzaufbereitung sowie als Stabilisatoren von Erdöldestillaten in der Petrochemie [168-174].

Als nicht verfärbbares Antioxidans für Kautschuk, Styrol-Butadien-Kautschuk und Neopren findet Nickel-N,N'-dibutyldithiocarbamat Anwendung [168].

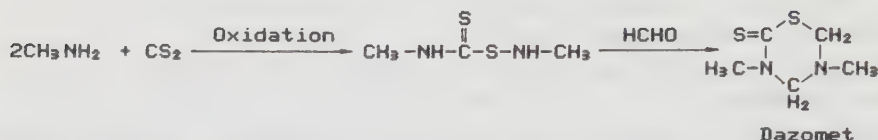
Dithiocarbamate gehören zu den stärksten Vulkanisationsbeschleunigern. Die in der Praxis am häufigsten verwendeten Verbindungen sind Zink-N-dietyldithiocarbamat und Zink-N-dimethyldithiocarbamat. Daneben werden auch Ammoniumsalze sowie Thiuramsulfide eingesetzt [171]. Man setzt Dithiocarbamate Mischungen zu, die innerhalb kürzester Zeit bei niedrigen Temperaturen (z.B. bei Raumtemperatur) polymerisieren sollen. Da Dithiocarbamate geruchs- und geschmacksfreie Vulkanisate liefern, dienen sie zur Herstellung von Gummiwaren, die mit Nahrungsmittel in Kontakt kommen [171].

Als Fungizide sind Nabam, Zineb und Maneb (Dinatrium-, Zink- und Mangansalze des Ethylen-1,2-bisdithiocarbamats) sowie Thiram (N,N'-Tetramethylthiuramdisulfid), in Gebrauch.

In den USA waren 1973 die Hälfte aller produzierten Fungizide (ca. 20000 t) Dithiocarbamate [170].



Als breit wirksame Biozide mit guter Wirkung gegen Nematoden wird Metham (Natrium-N-methyldithiocarbamat) sowie Dazomet (3.5-Dimethyl-tetrahydro-2H.1.3.5-thiadiazin-2-thion), das aus Dithiocarbamaten hergestellt wird, in Gewächshauskulturen angewandt. Wirkkomponente ist bei diesen Verbindungen das im Boden entstehende Methylisothiocyant [172].



Aufgrund ihrer weitverbreiteten Anwendung sind zahlreiche toxikologische Untersuchungen an Dithiocarbamaten durchgeführt worden [169. 173]. Bei der Behandlung von Nickelvergiftungen wird Natrium-N-dimethyldithiocarbamat (Dithiocarb) eingesetzt [56].

N,N'-Tetramethylthiuramdisulfid wurde in der sogenannten "abhorrierenden" Therapie des Alkohols unter dem Namen Disulfiram (Antabus) eingesetzt. Infolge starker Nebenwirkungen ist diese Therapie heute weitgehend verlassen worden [56].

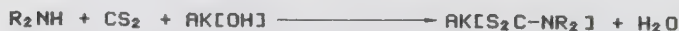
In der analytischen Chemie werden Dithiocarbamate als Chelatbildner für Schwer- und Übergangsmetallsalze angewandt. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit dienen viele Metallsalze in der Spurenanalyse und in der Gaschromatographie zur Abtrennung und zum Nachweis verschiedener Metalle [48.82.88.127.129.142.161-163].

Nach GATTOW und BEHRENDT [62] gibt es vier prinzipielle Möglichkeiten zur Darstellung von Dithiocarbamaten:

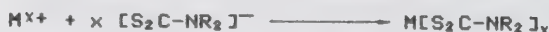
1. Reaktion von Ammoniak, primären und sekundären Amine mit Schwefelkohlenstoff:



2. Reaktion von Amidn mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Alkalimetallhydroxiden (AKOH):



3. Kationenaustausch zwischen einem Metallsalz und einem Dithiocarbamat:



4. CS₂-Einschub in Verbindungen mit Metall-Stickstoffbindungen



In Einzelfällen werden für die Darstellung von Dithiocarbamaten mit komplizierten oder wenig reaktiven Aminkomponenten spezielle Methoden angewandt [142.164.179].

Weitere Angaben über physikalische und chemische Eigenschaften von Dithiocarbamaten finden sich in zusammenfassenden Artikeln [28. 29.49.62.77.78.142.164.169].

1.2. Einführung in die Chemie der Acyldithiocarbamate

Acyldithiocarbamidsäure-S-ester mit $\text{Acyl} = \text{CH}_3\text{-CO-}$ sind bereits seit 1882 bekannt. Freie N-Acyldithiocarbamidsäuren sind lediglich mit $\text{Acyl} = \text{cyclisches Amid, 2-Ethoxybenzoyl und 2-furyloyl}$ [146] dargestellt worden. Über Formyldithiocarbamate wurde bislang noch nichts berichtet. Keinerlei Literaturangaben liegen über Thioacyldithiocarbamate vor.

Im folgenden wird ein Überblick über Darstellungsmethoden von Acyldithiocarbamaten sowie deren Verwendung gegeben.

Die erste Synthese eines Acetyldithiocarbamats gelang CHANLAROW [23], der aus Ethylthiocyanat und Thioessigsäure Acetyldithiocarbamidsäure-S-ethylester erhielt:



Nach derselben Methode stellten WHEELER et al. [182-186] eine Vielzahl von Estern der Acetyl- und Benzoyldithiocarbamidsäure her. BARBER et al. [14] setzten auf analoge Weise Thiocyanate $\text{Ar-O-CH}_2\text{-SCN}$ mit Thiobenzoesäure zu den entsprechenden Acyldithiocarbamaten um. Sie benutzten diese Reaktion zur Unterscheidung der Thiocyanate von den Isothiocyanaten, die mit Thiosäuren zu Amiden und CS_2 reagieren:



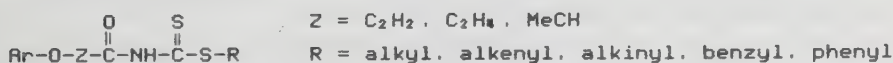
CHILDS et al. [24] stellten aus den 3-Chlorallylthiocyanaten und Thioessigsäure 3-Chlorallyl-ester der Acetyldithiocarbamidsäure her. Ein weiterer Syntheseweg wird von DELEPINE [34] beschrieben; er ließ Säurechloride oder Säureanhydride mit Dithiocarbamidsäureestern reagieren:



Der dritte Syntheseweg wird 1956 von ELMORE et al. [52] beschrieben. Er setzte Acylisothiocyanate mit Methylmercaptan um:



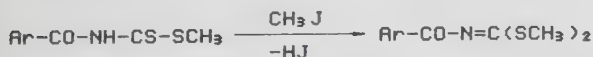
SCHROEPL et al. [149] führten analoge Reaktionen mit Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i-Propylmercaptan und Benzoylisothiocyanat durch. Auf gleiche Art stellten OYAMADA et al. [136] folgende Verbindungen dar:



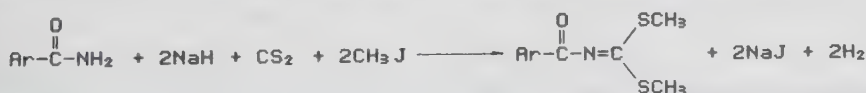
Über eine direkte Synthese aus Amiden, CS_2 und Alkylhalogeniden wurde zunächst von KREUTZKAMP [111] berichtet; dabei erhielt er Benzoyldithiocarbamidsäuredimethylester:



AUGUSTIN et al. [10] konnten diese Synthese jedoch nicht bestätigen. Sie stellten obige Verbindung durch Methylierung des Benzoyldithiocarbamidsäureesters dar:

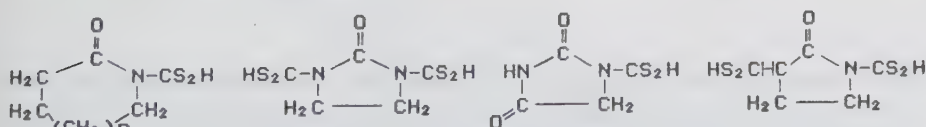


1981 beschrieben FUKADA et al. [146] den gleichen Syntheseweg wie KREUTZKAMP unter Verwendung von NaH als Base:



Für $Ar = 2-C_2H_5O-C_6H_5$ und 2-furyl konnten sie durch Ansäuern der Acyldithiocarbamate die freien Dithiocarbamidsäuren isolieren.

TAKESHIMA et al. [159] beschritten den gleichen Reaktionsweg wie [10, 111, 146] bei der Umsetzung cyclischer Amide mit CS_2 :

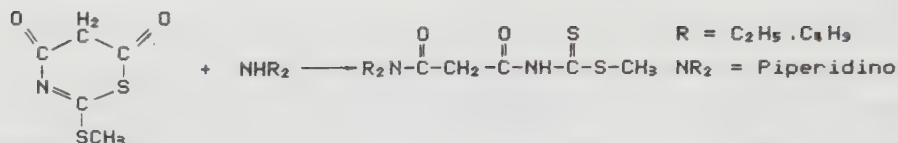


$n = 0, 1, 2$

Einen ausgefallenen Syntheseweg beschrieben BEILIN et al. [15].

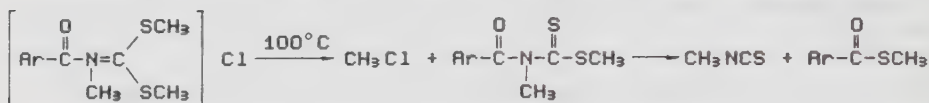
Durch Aminolyse von Thiazindionen erhielten sie folgende Acyldithio-

carbamate:

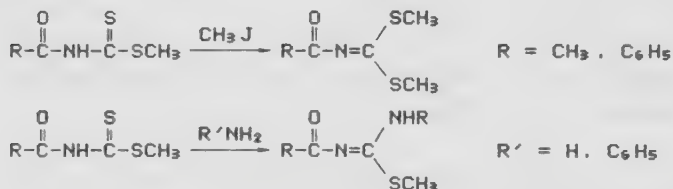


Schließlich sei noch die Synthese des 3-Mercaptopropionamidesters der Benzoyldithiocarbamidsäure erwähnt [112].

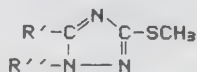
Bei der Pyrolyse von N-Acylimmoniumsalzen von S,S'-Dimethyl-N-methyliminodithiocarbonaten erhielten UENO et al. [167] Acyldithiocarbamate, die sich bei 200°C weiter zu Isothiocyanaten zersetzen:



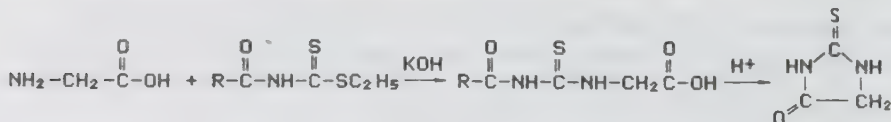
Erste Reaktionen der Acyldithiocarbamate mit Nukleophilen beschrieben WHEELER et al. [182]. Mit Alkoholaten und Alkylhalogeniden stellten sie die Acyldithiocarbamate her, mit Aminen erhielten sie Thioharstoffe:



Ähnliche Reaktionen führten AUGUSTIN et al. [10] mit einer Vielzahl von mono- und bifunktionellen Aminen durch. Durch Umsetzung der Acyldithiocarbamate mit Hydrazinen erhält man nach WHEELER et al. [187] und AUGUSTIN [10] 1,2,4-Triazole:



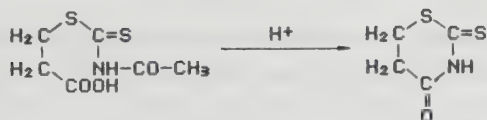
Durch Umsetzung mit Glycin stellten WHEELER et al. [188] Acylthiohydantoine her. Diese Reaktion stellt die Grundlage des von ELMORE und TOSELAND [50.51] beschriebenen Peptidabbaus dar (s.u.).



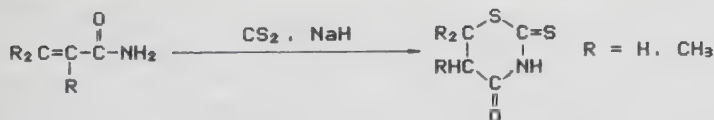
Breite Anwendung fanden Acyldithiocarbamate bei der Synthese von Heterocyclen.

In mehreren Arbeiten wird über die Synthese von Thiazinderivaten berichtet:

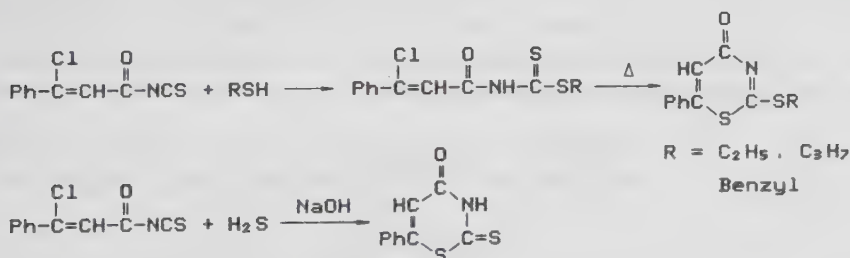
JANSEN und MATHES [94]:



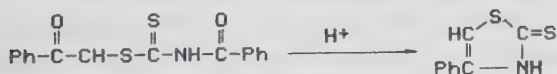
TAKESHIMA et al. [160]:



IMRICH und KRISTIAN [91]:



DAINS und KROBER synthetisierten Thiazoline [33]:



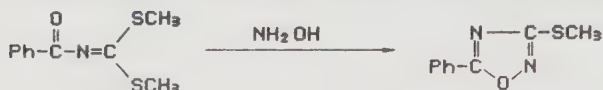
Eine ähnliche Synthese ließen sich FRY et al. [59] in England patentieren:



Dithiazole erhält man nach DEROCQUE und VIALLE [36] und nach MacDONALD und McKINNON [42] durch Schwefelung vom Benzoyldithiocarbamidsäuremethylester:



Durch Reaktion der Acyldithiocarbamate mit Hydroxylamin sind nach NASH und NEWBERRY [132] Oxathiazole zugänglich:

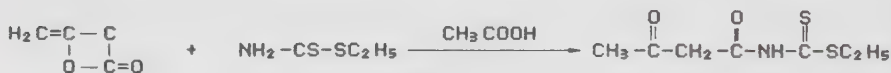


Nach KRISTIAN et al. [113] führt die Umsetzung von Acyldithiocarbamidsäureestern mit LiH und Methyljodid zu Oxazeten:



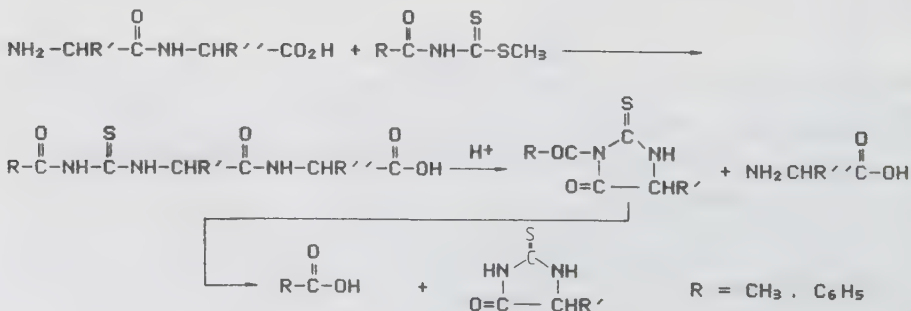
Von VLDIMIRSKAYA [176] wird die Darstellung von S-Thiocarbamoyl-3-thio-hydracrylsäuren. Zwischenprodukten bei der Synthese von 4-Thiazanonen. berichtet.

WARRENER et al. [7.21.180], die sich mit der Darstellung schwefel-analoger Nucleinsäuren beschäftigten, konnten durch den Einsatz verschieden substituierter Acyldithiocarbamate Thiothymine, Thiopyrimidine und Thiouracile herstellen. Interessant sind die in diesem Zusammenhang erfolgten Synthesewege von Acetoacetyldithiocarbamaten und von Cyanacetyldithiocarbamaten:

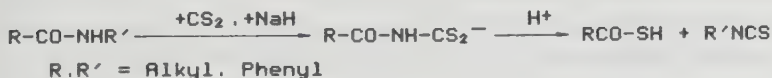


AUBERT UND KNOTT [8.9] setzten Acyldithiocarbamate zur Synthese von Merocyaninen ein, die als Sensibilisatoren in der Photographie verwendet werden (Brit. Pat.).

ELMORE und TOSELAND [51.52] beschrieben 1954 ein Verfahren zum schrittweisen Peptidabbau vom freien N-terminalen Ende her:



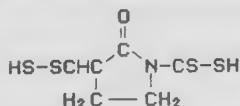
Schließlich sei noch die Überführung von Amiden in Thioisäuren und Isothiocyanate erwähnt, bei der man Acyldithiocarbamate als Zwischenstufen annehmen muß [150]:



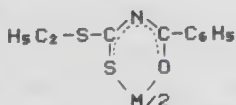
Bezüglich komplexierender Eigenschaften von Acyldithiocarbamaten sind bislang folgende Untersuchungen durchgeführt worden:

IBERS et al. [30.31.92] beschrieben die Darstellung des Rhodium-Carben-Komplexes $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{PhCONCS})_2$, den sie aus $\text{RhCl}(\text{Ph}_3\text{P})_3$ und Benzoylisothiocyanat herstellten und dessen Struktur sie durch Röntgenstrukturanalyse sicherten.

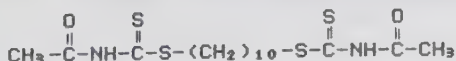
TAKESHIMA et al. [146] erwähnten die Reaktion der von ihnen dargestellten 3-Ethoxybenzoyldithiocarbamidsäure und der 2-Furyloyldithiocarbamidsäure mit Ni^{2+} -Ionen zu purpurroten Niederschlägen. VIGATO und CASELLATO [175] untersuchten zweikernige Komplexe verschiedener Übergangsmetallionen mit dem von TAKESHIMA et al. [159] synthetisierten Acyldithiocarbamat:



BEYER et al. [17] berichteten über Untersuchungen an Ni^{2+} - und Pb^{2+} -Komplexen mit Benzoyldithiocarbamidsäureethylester:



Im Rahmen ihrer Untersuchungen über Beschleuniger der tropfenartigen Kondensation von Dampf auf Kupfer- und Kupferlegierungen zur raschen Wärmeabgabe in Wärmetauschern testeten BLACKMANN, DEWAR und HAMPSON [19.20.41] unter anderen auch Acyldithiocarbamate:

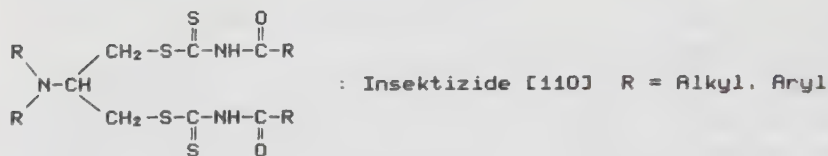
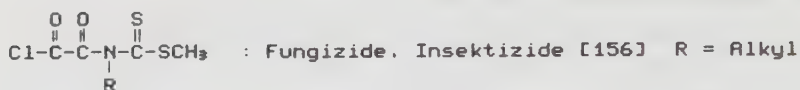


Die funktionelle Gruppe bindet an die Metalloberfläche, während die Alkylkette wasserabweisend wirkt.

IGARASHI und HONMA [89] beschrieben N-Acetylthiocarbamoylderivate von O-acetylierten 2-Thio- β -D-glucopyranosiden und -mannopyranosiden, denen sie Antitumor-Aktivitäten und antibakterielle Wirksamkeit zuschrieben [90]. UEDA und MOSETTIG [166] berichteten über

N-Acetyldithiocarbamidderivate von Androstan-17-on. Durch diese Derivatisierung ist eine UV-spektroskopische Identifizierung der genannten Naturstoffe auf Grund der langwelligen Absorptionsmaxima der N-Acyldithiocarbamate möglich (s.u.).

Folgende Acyldithiocarbamate besitzen mikrobiologische Wirksamkeiten:



Spektroskopisch sind Acyldithiocarbamate bislang wenig untersucht worden. KENNARD und BURNES [106] geben das UV-Spektrum des Acetyldithiocarbamidsäureethylesters an. IGARASHI und HONMA [89] sowie UEDA und MOSETTIG [166] untersuchen ihre Acyldithiocarbamate UV-spektroskopisch (s.o.). Im Rahmen ihrer Arbeiten zur Beschreibung der elektronischen Struktur der Thiocarbonylgruppe berichteten SANDSTRÖM [144] sowie FABIAN et al. [54,55] über die UV-Absorptionen vom Acetyldithiocarbamidsäure-S-methylester. Zuletzt seien noch die massenspektroskopischen Untersuchungen (Elektronenstoßionisation) von SANDSTRÖM et al. [46] am Acetyl- und Benzoyldithiocarbamidsäuremethylester erwähnt.

1.3. Aufgabenstellung

Im Hinblick auf die vielseitige Anwendbarkeit von Dithiocarbamaten sollen durch die Einführung der Formyl- bzw. der Thioformylgruppe am Stickstoff der Dithiocarbamatgruppierung $>\text{N-CS-S-}$ neue hochfunktionelle Verbindungen hergestellt werden.

Zu deren vollständigen Beschreibung sind die freien Säuren, die Metallsalze - insbesondere die Alkalimetallsalze, bei denen die Beeinflussung des Dithiocarbamat-anions durch das Metallkation gering ist - , die Ester sowie die Oxidationsprodukte mit milden Oxidationsmitteln darzustellen.

Durch eingehende röntgenographische und spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen ist deren Molekülstruktur, ihr Verhalten in fester und gelöster Form sowie ihre thermische Stabilität zu untersuchen.

Wege zur weiteren präparativen sowie komplexometrischen Verwendung der Verbindungen sollen aufgezeigt werden.

1.4. (Thio-)formyldithiocarbamate - Bemerkungen zu den

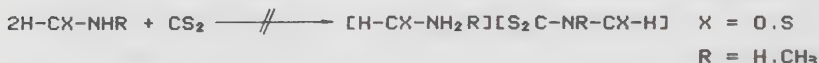
Synthesewegen

Wegen ihrer Hydrolyseempfindlichkeit scheidet für den Einschub von Schwefelkohlenstoff in Formamid und Thioformamid der Syntheseweg mit Hydroxiden oder Alkoholaten als Hilfsbase aus ($X = O, S$)

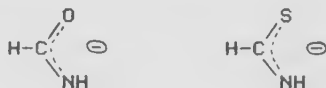


Dagegen konnte NaH erfolgreich als Hilfsbase eingesetzt werden, wobei wegen dessen großer Reaktivität die Reaktionstemperatur abgesenkt werden mußte.

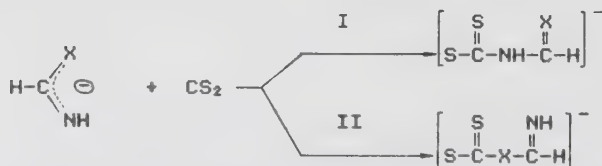
Reaktionen zu den (Thio-)formylammonium-(thio-)formyldithiocarbamaten gemäß der allgemeinen Reaktionsgleichung



in Analogie zu den Reaktionen von Guanidin mit CS_2 [198] sind infolge der geringen Basizität der (Thio-)amide nicht möglich. Das Formamid bzw. das Thioformamid bilden auf Grund der ausgeprägten Mesomerie der Amid- bzw. Thioamidgruppierung ambidente Anionen:



Der nukleophile Angriff auf das CS_2 kann somit im Prinzip entweder über den Stickstoff oder über den Sauerstoff bzw. den Schwefel erfolgen ($X = O, S$):



Die nach Reaktionsweg II unter den in Kap. 2.1.1. und 3.1.1. beschriebenen Reaktionsbedingungen entstandenen Nebenprodukte zersetzen sich rasch und vornehmlich zu Trithiocarbonat.

Nach Methylierung der Reaktionsansätze mit Methyljodid isoliert man Dimethyltrithiocarbonat als Hauptprodukt.

Somit erhält man bei den Reaktionen von Formamid und Thioformamid mit CS₂ (s. Kap. 2.1.1. und 3.1.1.) nur geringe Ausbeuten an (Thio-)acyldithiocarbamaten.

Zur Darstellung der Salze der N-Formyldithiocarbamidsäure und der N-Thioformyldithiocarbamidsäure muß der Umweg über eine leicht zu reinigende Verbindung gegangen werden. Bei den N-Formyldithiocarbamaten bietet sich dafür die freie Säure, bei den N-Thioformyldithiocarbamaten die Tetrabutylammoniumverbindung an. Methylsubstitution am Formamid- bzw. Thioformamidstickstoff steigert die Nukleophilie des Stickstoffs so stark, daß die Bildung der Dithiocarbamate schneller und mit hohen Ausbeuten abläuft. Dabei sind Alkalimetallhydroxide und Bariumhydroxid als "heterogene Hilfsbasen" einsetzbar.

Durch Hydrolyse mit Wasser erhält man aus N-Thioformyldithiocarbamaten die N-Formyldithiocarbamate.

(s. dazu "Formale Synthesen im Überblick" auf Seite 14).

Gründe für das Fehlen einiger Verbindungen in der Systematik

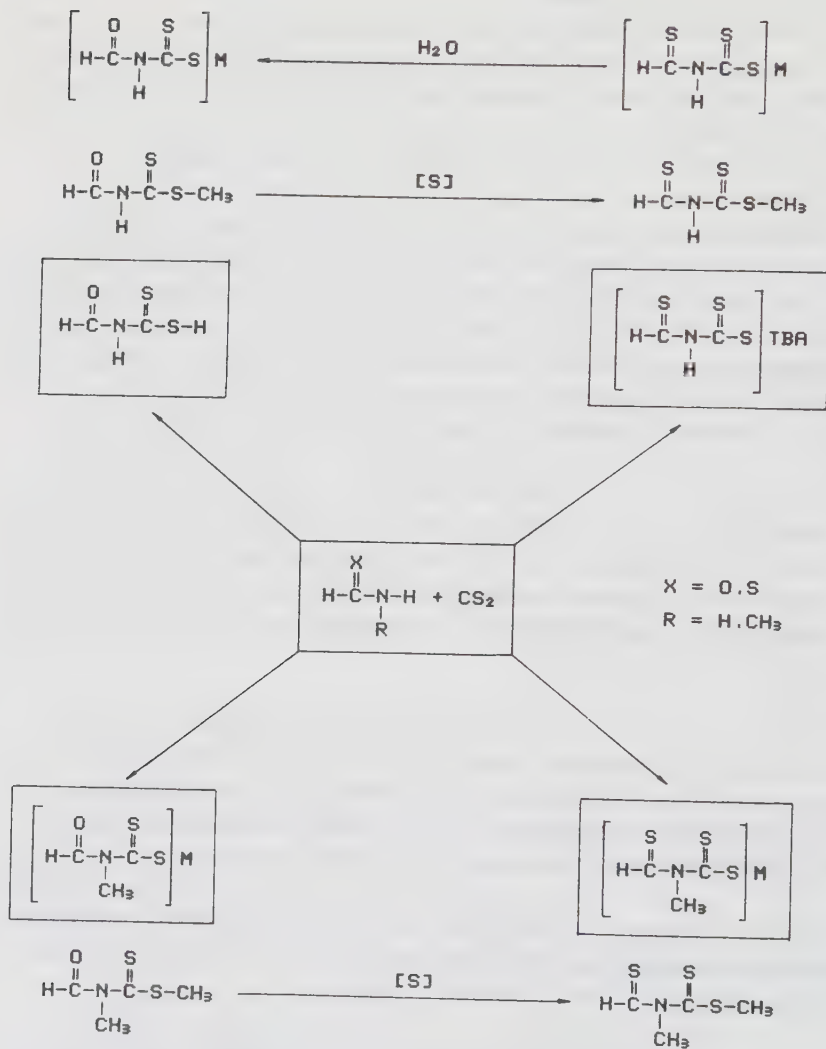
Die freie N-Thioformyldithiocarbamidsäure und die freie N-Methylthioformyldithiocarbamidsäure zersetzen sich bereits bei -80°C in Lösung. Eine spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen war somit nicht möglich.

Zahlreiche Versuche zur Darstellung des N,N'-Diformylthiuramdisulfids wurden unternommen (Variation des Oxidationsmittels, des Lösungsmittels und der Reaktionstemperatur). Es konnten jedoch nur Produkte erhalten werden, die sich unter Gasentwicklung zu klebrigen, äußerst übelriechenden Massen zersetzten.

Wegen ihrer extremen Instabilität waren von der N-Methyl-N-thioformyldithiocarbamidsäure das Natrium-, Barium- und Ammoniumsalz nicht zugänglich.

Versuche, den N-Methyl-N-thioformyldithiocarbamidsäure-S-ethylester darzustellen, schlugen fehl, da der zwar in Lösung erhältliche Ester beim Versuch der Isolierung (Abdestillieren oder Abblasen des Lösungsmittels bei 0-10°C) CS abspaltet und somit nur N-Methyldithiocarbamidsäure-S-ethylester isoliert werden konnte.

Formale Synthesen im Überblick

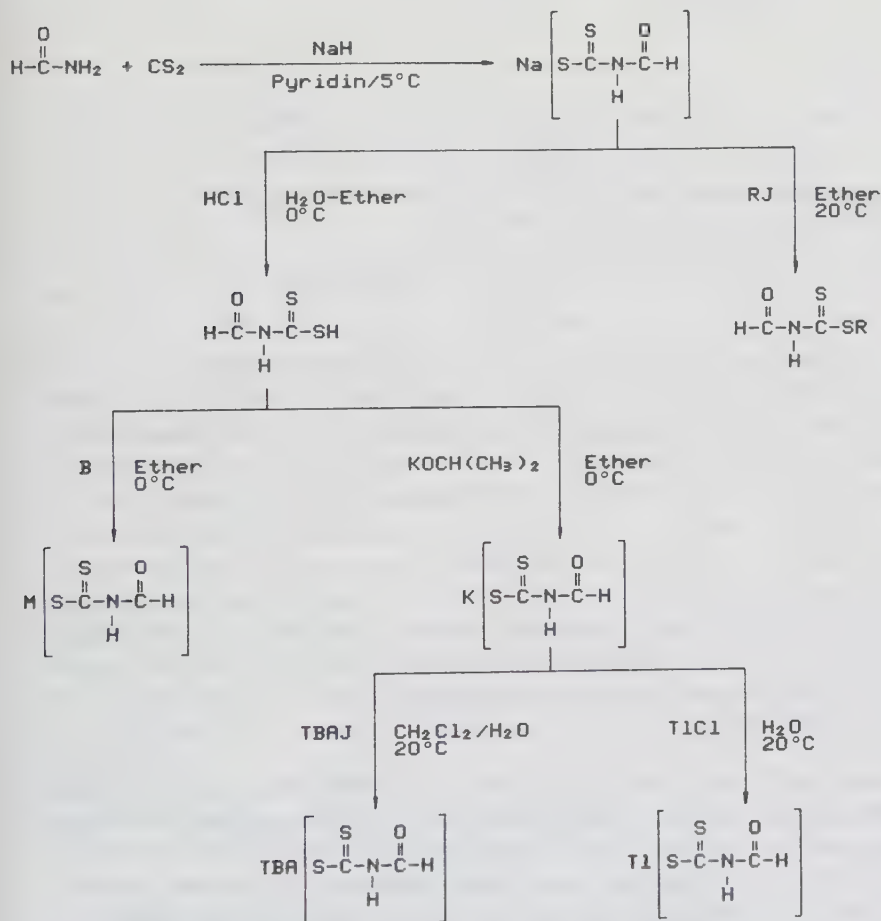


TBA = $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4]$

[S] = LAWESSONS Reagenz (s. Kap. 3.2.1.)

2. Die N-Formyldithiocarbamidsäure und ihre Derivate

N-Formyldithiocarbamate - Synthesewege



B = NH₃, NaOC₂H₅, RbOH, CsOH, Ba(OCH₃)₂

M = NH₄, Na(·H₂O), Rb, Cs, Ba/2 (·2H₂O)

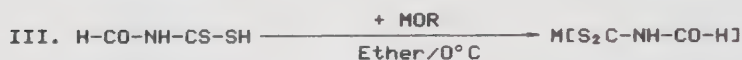
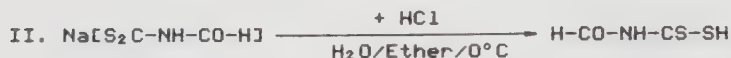
R = CH₃, C₂H₅

TBA = [N(n-C₄H₉)₄]

2.1. Salze der N-Formyldithiocarbamidsäure

2.1.1. Darstellung

2.1.1.1. Darstellung von $\text{M[S}_2\text{C-NH-CO-H]}$ mit $\text{M} = \text{Na}(\cdot\text{H}_2\text{O}), \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$.



I. In einer Standardapparatur mit Blasenähler werden 7.6 g (0.17 mol) Formamid und 7.6 g (0.1 mol) CS_2 in 150 ml frisch über KOH-Plättchen destilliertem Pyridin gelöst und unter Argon als Schutzgas auf 0°C abgekühlt. 0.5 g (17 mmol) NaH (80 %iges NaH in Paraffinöl) werden auf einmal zugegeben und die Lösung langsam auf $2-3^\circ\text{C}$ erwärmt. Die Reaktion springt unter Gelbfärbung an. Die Temperatur wird bei $4-5^\circ\text{C}$ gehalten und nach 30 min gibt man erneut 0.5 g NaH hinzu. Nach 4 h ist das Reaktionsgemisch orangebraun gefärbt und klar. Nach Abfiltrieren von wenig Niederschlag wird das Pyridin im Wasserstrahlvakuum bei $30-40^\circ\text{C}$ abdestilliert. Den braunen, öligen Rückstand digeriert man zur Entfernung von Pyridinresten mehrmals mit Diethylether.

II. Das aus I erhaltene Öl wird bei 0°C unter Argon in 50 ml Wasser gelöst und mit 100 ml Diethylether überschichtet. Unter kräftigem Rühren werden langsam 30 ml kalte 2n HCl-Lösung zugegeben. Dabei färbt sich die Etherphase gelb. Nach Abtrennen des Ethers extrahiert man die wässrige Lösung noch dreimal mit je 30 ml Ether bis sie nahezu farblos ist. Die vereinten Etherextrakte werden bei 0°C mehrmals mit CaCl_2 getrocknet.

III.a. $\text{Na[S}_2\text{C-NH-CO-H}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Zu der aus II erhaltenen Lösung der freien N-Formyldithiocarbamidsäure wird eine 1.6 molare ethanolische Na-Ethanolat-Lösung bei 0°C solange zugetropft, bis die etherische Lösung farblos ist, wobei das

Natrium-N-formyldithiocarbamat sofort als hellgelbes Pulver ausfällt. Das Salz wird unter Argon abgesaugt und mit Ether mehrmals gewaschen. Trocknung erfolgt über Sicapent im Vakuumexsikkator. Eine weitere Reinigung ist möglich durch Lösen des Salzes in Essigsäure-ethylester und Ausfällen mit Ether bei 20°C (Umfällen). Das Kristallwasser stammt aus Wasserspuren der organischen Lösungsmittel. Ausbeute: 1.6 g (0.01 mol) blaßgelbe Kristalle = 30 % der Theorie bezogen auf NaH.

IIIb. $K[S_2C-NH-CO-H]$

Zu der aus II erhaltenen Lösung wird, wie unter IIIa beschrieben, eine 0.7 molare Lösung von Kalium-isopropanolat in Isopropanol bei 0°C zugetropft. Das entstandene Kalium-N-formyldithiocarbamat wird wie unter IIIa isoliert, zur Entfernung von KOC_3H_7 -Resten mit kaltem i-Propanol sowie schließlich mit Ether gewaschen und über Sicapent getrocknet.

Die Substanz kann aus einem i-Propanol/Ether-Gemisch 5:1 oder aus absolutem Ethanol umkristallisiert werden. Weiterhin läßt sie sich aus Acetonitril/Ether oder aus Ethanol/Ether bei 20°C umfällen. Letztere Methoden sind vorzuziehen, wenn man Substanzverluste durch Zersetzung vermeiden will.

Ausbeute: 1.7 g (0.011 mol) gelbe Kristalle = 32 % der Theorie bezogen auf NaH.

IIIc. $Rb[S_2C-NH-CO-H]$, $Cs[S_2C-NH-CO-H]$

Zu der aus II erhaltenen Lösung wird eine 0.7 molare ethanolische Lösung von $RbOH \cdot 2H_2O$ bzw. $CsOH \cdot 2H_2O$ bei 0°C getropft (s. IIIa).

Die Isolierung der Produkte erfolgt wie unter IIb beschrieben.

Zur Entfernung von überschüssigem Hydroxid wird mehrmals mit Ethanol gewaschen.

Reinigung: $Rb[S_2C-NH-CO-H]$: Umkristallisation aus 96 %igem Ethanol.

$Cs[S_2C-NH-CO-H]$: Umkristallisation aus Ethanol/Methanol-Gemisch 2:1 oder aus Ethanol/Methanol/ H_2O -Gemisch 2:1:0.01.

Ausbeute: $Rb[S_2C-NH-CO-H]$: 2.0 g (0.01 mol) gelbe Kristalle = 30 % der Theorie bezogen auf NaH.

$Cs[S_2C-NH-CO-H]$: 2.4 g (0.009 mol) gelbe Kristalle = 29 % der Theorie bezogen auf NaH.

IIId. $Ba[S_2C-NH-CO-H]_2 \cdot 2H_2O$

Wie unter IIIa tropft man zu der aus II erhaltenen Lösung bei 0°C eine 0.6 molare methanolische Lösung von $Ba(OCH_3)_2$ (Darstellung nach

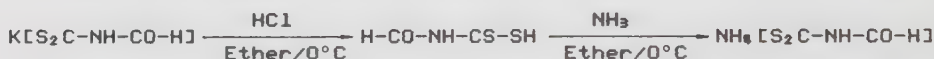
[148]). Es muß sehr langsam zugetropft werden, da die Umsetzung nicht so schnell erfolgt wie bei den Alkalimetallsalzen und ein $\text{Ba}(\text{OCH}_3)_2$ -Überschuß zu vermeiden ist.

Zur Isolierung des in Form eines klebrigen Niederschlages anfallenden Salzes wird die Etherphase dekantiert, mehrmals mit absolutem Ether gewaschen bis das Produkt erstarrt, unter Argon abgesaugt und über Sicapent getrocknet.

Zur Reinigung wird in 96 %igem Ethanol gelöst und das Lösungsmittel langsam bei 0°C abgezogen. Nach Beginn der Kristallisation kann durch sukzessive Zugabe von i-Propanol bei 0°C das Salz ausgefällt werden. Das Kristallwasser stammt aus dem 96 %igen Ethanol.

Ausbeute: 1.7 g (4 mmol) hellgelbe Kristalle = 25 % der Theorie bezogen auf NaH .

2.1.1.2. Darstellung von $\text{NH}_4[\text{S}_2\text{C-NH-CO-H}]$

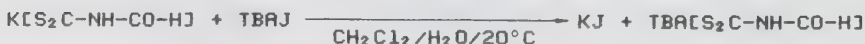


Bei 0°C werden unter Argon 16 ml einer 1.6 molaren etherischen HCl -Lösung (0.025 mol) zu einer gut gerührten Suspension von 4 g Kalium-N-formyldithiocarbamat (0.025 mol) in 100 ml absolutem Ether getropft. Nachdem die freie N-Formyldithiocarbamidsäure in Lösung gegangen ist, wird von entstandenem KCl abfiltriert und bei 0°C ein über KOH getrockneter NH_3 -Strom über die heftig gerührte Lösung der freien Säure geleitet. Es fällt sofort ein flockiger Niederschlag von $\text{NH}_4[\text{S}_2\text{C-NH-CO-H}]$ aus, der mehrere Tage bei -20°C aufbewahrt wird, um größere Kristalle zu erhalten.

Weitere Reinigung kann durch Umfällen aus Ethanol/Ether bei 0°C erfolgen.

Ausbeute: 3.1 g (0.022 mol) gelbe Kristalle = 96 % der Theorie bezogen auf $\text{K}[\text{S}_2\text{C-NH-CO-H}]$

2.1.1.3. Darstellung von $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4][\text{S}_2\text{C-NH-CO-H}]$



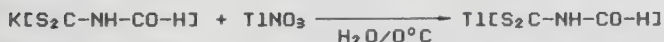
1.5 g $\text{K}[\text{S}_2\text{C-NH-CO-H}]$, gelöst in 50 ml H_2O , und 3.5 g Tetrabutylammoniumjodid, gelöst in 50 ml CH_2Cl_2 werden in einem Scheidetrichter so lange geschüttelt, bis die wässrige Phase farblos ist.

Nach mehrmaligem Waschen der CH_2Cl_2 -Phase mit jeweils 50 ml Wasser trocknet man diese mit Na_2SO_4 und fällt das Tetrabutylammonium-N-formyldithiocarbamat durch Zugabe von 1 l Ether in Form blaßgelber Plättchen aus. Anschließend wird über Sicapent getrocknet.

Durch wiederholtes Lösen in möglichst wenig Essigsäureethylester, Filtration und Abdestillieren des Essigsureethylesters im Vakuum kann das Produkt von Tetrabutylammoniumjodid-Verunreinigungen befreit werden.

Ausbeute: 2.9 g (8 mmol) = 84 % d. Th. bez. auf $\text{K}[\text{S}_2\text{C-NH-CO-H}]$.

2.1.1.4. Darstellung von $\text{Tl}[\text{S}_2\text{C-NH-CO-H}]$



Zu einer gerührten Lösung von 1 g (6 mmol) $\text{K}[\text{S}_2\text{C-NH-CO-H}]$ in 50 ml Wasser wird bei 0°C unter Argon langsam eine Lösung von 1.7 g TlNO_3 in 50 ml Wasser zugetropft. Es fällt sofort ein orangegelber, voluminöser Niederschlag aus. Nach Absaugen und mehrmaligem Waschen zuerst mit Wasser, dann mit absolutem Ether wird das Produkt über Sicapent im Vakuumexsikkator getrocknet.

Eine weitere Reinigung ist nicht erforderlich. Die Ausbeute ist quantitativ.

2.1.2. Elementaranalysen

Tab.1: Elementaranalysen von N-Formyldithiocarbamaten: die berechneten Werte sind in Klammern angegeben.

Verbindung	C [%]	H [%]	N [%]	M [%]
$\text{Na}[\text{FDTc}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	16.62(14.90)	2.15(2.48)	9.08(8.70)	14.05(14.27)
$\text{K}[\text{FDTc}]$	15.19(15.08)	1.22(1.26)	8.75(8.80)	24.20(24.58)
$\text{Rb}[\text{FDTc}]$	11.74(11.68)	0.91(0.97)	7.00(6.81)	41.96(41.56)
$\text{Cs}[\text{FDTc}]$	9.77(9.49)	0.95(0.79)	5.06(5.53)	53.13(52.52)
$\text{NH}_4[\text{FDTc}]$	17.54(17.38)	4.75(4.34)	19.92(20.27)	-
$\text{TBA}[\text{FDTc}]$	59.55(59.56)	10.72(10.48)	7.34(7.72)	-
$\text{Ba}[\text{FDTc}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11.29(11.60)	1.95(1.93)	6.90(6.77)	32.75(33.20)
$\text{Tl}[\text{FDTc}]$	7.57(7.40)	0.79(0.62)	4.30(4.32)	-

$\text{K}[\text{FDTc}]$: S: gef.39.92 (ber.40.33)

2.1.3. Eigenschaften

Bis auf das orangegelbe Thallium-Salz sind alle N-Formyldithiocarbamate blaßgelb bis gelb gefärbt. Bei den Alkalimetallsalzen tritt vom Na- zum Cs-Salz eine Farbvertiefung auf.

Alle dargestellten Verbindungen sind bei Zimmertemperatur unter Luftausschluß mehrere Tage unzersetzt haltbar.

Die Löslichkeit in Alkoholen und Aceton nimmt vom Na- zum Cs-Salz und mit steigender Kettenlänge des Alkohols stark ab.

In Wasser sind alle Verbindungen mit Ausnahme des Tl- und des Tetrabutylammoniumsalzes sehr gut löslich. Das Tl-Salz löst sich in DMSO, das Tetrabutylammoniumsalz in CH_2Cl_2 , CHCl_3 und Essigsäureethylester.

Dichten von N-Formyldithiocarbamaten

Methoden: pyknometrytrisch (pyk) oder Schwebemethode (Sbm)

Tab.2: M[FDTC] mit M = Na·H₂O, K, Rb, Cs, NH₄, TBA, Ba/2·2H₂O, Tl:
Dichten [in g/cm³], Molvolumina [in cm³/Mol] und Kationenradien [in Å] nach AHRENS [3].

Substanz	d_4^{20}	Methode	V_M	r^+
Na[FDTC]·H ₂ O	1.760(5)	Sbm(a)	91.58	0.97
K[FDTC]	1.830(5)	Sbm(a)	86.94	1.33
Rb[FDTC]	2.207(5)	Sbm(a)	93.18	1.47
Cs[FDTC]	2.662(5)	Sbm(a)	95.07	1.67
NH ₄ [FDTC]	1.481(5)	Sbm(b)	93.32	-
TBA[FDTC]	1.060(5)	Sbm(b)	342.10	-
Ba[FDTC] ₂ ·2H ₂ O	2.234(5)	Sbm(a)	169.10	-
Tl[FDTC]	3.221(2)	pyk(c)	100.74	1.47

a = CCl₄/CHBr₃

b = Ether/CCl₄

c = Petroleumbenzin(100-140°C)

Aus der Auftragung der Kationenradien gegen die Molvolumina für M = Na, K, Rb, Cs, Tl sieht man, daß zwischen den beiden Meßwerten kein linearer Zusammenhang besteht (Abb. D.1.; S. 240).

Schmelzpunkte

Tab.3: M[FDTC] mit $M = \text{Na}(\cdot\text{H}_2\text{O}), \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{TBA}, \text{Ba}/2(\cdot 2\text{H}_2\text{O}), \text{Tl}$:
Schmelzpunkte (Heiztischmikroskop, keine Thermometerkorrektur).

Substanz	T[°C]
Na[FDTC]·H ₂ O	179 Schmp., Zers. (Gasentwicklung)
K[FDTC]	186 Zers., 191 Schmp. (Gasentwicklung)
Rb[FDTC]	184 Zers., 186 Schmp. (Gasentwicklung)
Cs[FDTC]	140 Zers., 149 Schmp. (Gasentwicklung)
NH ₄ [FDTC]	114 Schmp., Zers. (Gasentwicklung)
TBA[FDTC]	79-81 Schmp.
Ba[FDTC] ₂ ·2H ₂ O	90-94 (Trübung der Kristalle) 175-178 Schmp., Zers. (Gasentwicklung)
Tl[FDTC]	>150 Schwarzfärbung, 163 Schmp., Zers. (hellrote Schmelze)

2.1.4. Thermogravimetrie

Zur Deutung der Thermogramme (s. Tab.4 u. Abb. C.1.1.-C.1.3.; S.236) wurde das Kalium-N-formyldithiocarbamat im Ölpumpenvakuum bei 300°C zersetzt und der Rückstand untersucht.

Die Substanz schäumt stark beim Zersetzen; der schwarze Rückstand löst sich größtenteils in Wasser; etwas Kohlenstoff bleibt ungelöst zurück.

Wässrige Phase + H⁺ : H₂S-Entwicklung

Fe³⁺ : rotes Fe(SCN)₃, mit Ether extrahierbar,
sowie schwarzes Eisensulfid

Ag⁺ : schwarzes Silbersulfid

IR-Spektrum(Leitz III G, KBr-Preßling): 2180m, 2062vs, 1429s, 1295w
1208w, 1143w, 1000w, 971w, 954w, 893w, 867w, 752m, 672w, 634w.

K[OCN]: IR-Spektrum(Leitz III G, KBr-Preßling): 2260m, 2183s, 1300m,
1208m, 641m, 633m, 629m.

K[SCN]: IR-Spektrum(Leitz III G, KBr-Preßling): 2062vs, 973w, 952w,
752m.

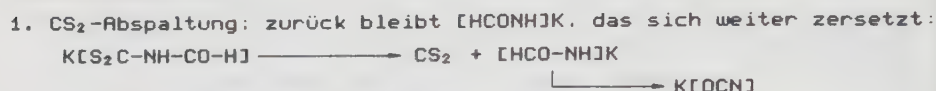
Massenspektrum (ATLAS MAT CH4): > 50°C nur m/e = 44 (CS⁺)

> 250°C nur m/e = 76 (CS₂⁺) und
m/e = 44 (CS⁺)

Pyrolyse-Massenspektrum von Kalium-N-formyldithiocarbamat bei 120°C (s. Kap. 2.1.7.: S. 29):

Hauptfragmente: $m/e = 76$ (CS_2^+), $m/e = 45$ ($HCONH_2^+$) und
 $m/e = 34$ (H_2S^+).

Aus den Untersuchungsergebnissen ist zu schließen, daß kein einheitlicher Zerfallsmechanismus vorliegt. Folgende Reaktionen laufen nebeneinander ab:



2. H_2S -Abspaltung, CO -Abspaltung:



3. Bildung von Kaliumsulfid

4. Bildung von Kohlenstoff

Tab.4: Thermogramme von N-Formyldithiocarbamaten. 0-1000°C. Aufheizrate 10°/min. Einwaagen zwischen 1 und 3 mg.

Abb. C.1.1.-C.1.3.: S. 236.

Substanz	T[°C]	Gewichtsabnahme [%]	Bemerkung
Na[FDTC]·H ₂ O	59- 83	12.0	ΔH ₂ O = 11.2 %
	150-285	41.5	ΔCS ₂ = 47.2 %
	316-352	7.1	
	434-494	3.6	
K[FDTC]	162-192	39.0	ΔCS ₂ = 47.7 %
	246-316	9.5	
	434-505	4.5	
Rb[FDTC]	150-169	30.0	ΔCS ₂ = 37.0 %
	396-562	2.3	
Cs[FDTC]	105-150	22.5	ΔCS ₂ = 30.0 %
	427-548	5.3	
NH ₄ [FDTC]	105-174	100.0	
Ba[FDTC]·2H ₂ O	89- 94	8.9	Δ2H ₂ O = 8.7 %
	147-300	32.9	Δ2CS ₂ = 36.7 %
	333-364	4.0	
	403-450	5.3	
Tl[FDTC]	142-178	35.4	ΔCS ₂ = 23.5 %
	376-498	8.9	
	584-870	55.7	

Sämtliche beobachteten Gewichtsverluste liegen deutlich unter den für eine CS_2 -Abspaltung erwarteten Werten. Ein Grund dafür könnte sein, daß nach begonnener CS_2 -Abspaltung mit steigender Temperatur andere Zerfallsmechanismen einsetzen.

Die dargestellten Verbindungen lassen sich in folgende Reihe abnehmender thermischer Stabilität, gemessen am Beginn des ersten Gewichtsverlustes, anordnen:



2.1.5. IR-Spektren

Die in Tab. 5 gegenübergestellten Absorptionen der Salze der N-Formyldithiocarbamidsäure sind gemäß der zusammenfassenden Diskussion der IR-Spektren von (Thio-)formyldithiocarbamaten (s.Kap. 6.2.: S. 170) versuchsweise zugeordnet. Die durch Kristalllösungsmittel und Kationen verursachten Banden wurden durch Vergleich mit Literaturspektren identifiziert und sind separat aufgeführt.

Die Bandenlagen der Alkalimetallsalze zeigen keine signifikanten oder systematischen Veränderungen. Sehr aufschlußreich ist hier die Vielzahl der $\nu(\text{N-H})$ -Banden, das Aufspalten der $\nu(\text{C=O})$ -Bande (auch im Monothioibiuret ($\text{NH}_2\text{-CS-NH-CO-NH}_2$) wird eine Duplett-Carbonyl-Bande gefunden [74]), das Aufspalten der $\delta(\text{NCO})$ -Bande, der $\gamma(\text{N-H})$ -Bande und der $\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$ -Bande.

Betrachtet man die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von $\text{KES}_2\text{C-NH-CHO}$: Oberstruktur, verursacht durch unterschiedliche Wasserstoffbrücken ($\text{N-H}\cdots\text{O}$, $\text{N-H}\cdots\text{S}$) zwischen vier voneinander unabhängigen Molekülen, so lassen sich die oben genannten Effekte erklären.

Demzufolge muß die Bandenverschiebung und -aufspaltung der an den Wasserstoffbrücken beteiligten Gruppierungen am stärksten sein. Beim Spektrum des Ammoniumsalzes kann eine Aufspaltung der $\nu(\text{N-H})$ -Schwingung infolge der überlagerten Absorptionen der NH_4^+ -Gruppe nicht beobachtet werden. Ansonsten ähnelt es sehr dem der Alkalimetallsalze.

Das Spektrum des Thalliumsalzes unterscheidet sich sehr stark von dem der Alkalimetallsalze: es wird keinerlei Bandenaufspaltung beobachtet. Geht man davon aus, daß die $\gamma(\text{N-H})$ -Banden bei 800 1/cm zu den $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Brücken, die bei 700 1/cm zu den $\text{N-H}\cdots\text{S}$ -Brücken gehören, so sollte das Thalliumsalz nur $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Brücken ausbilden:

Tab. 5 $\text{HCS}_2\text{C-NH-CO-H}$ mit $\text{H} = \text{Na}(\cdot\text{H}_2\text{O})$, $\text{K}\cdot\text{Rb}\cdot\text{Cs}\cdot\text{NH}_4$, $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3]$, $\text{Ba}/2(\cdot 2\text{H}_2\text{O})$ und Ti : Infrarotspektren und mögliche Zuordnung:
 $\text{B} = \text{Beckmann IR 4220 (4000 - 250 1/cm)}$, $\text{J} = \text{Jasco IRR-2 (4000-400 1/cm)}$, Abb. A.1.1.-8.; S. 196.

$\text{Na}(\text{FDT})\cdot\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}(\text{FDT})$	$\text{Rb}(\text{FDT})$	$\text{Cs}(\text{FDT})$	$\text{NH}_4(\text{FDT})$	$\text{Ba}(\text{FDT})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ti}(\text{FDT})$	mögliche Zuordnung
$[\text{1/cm}](\text{B})$	$[\text{1/cm}](\text{B})$	$[\text{1/cm}](\text{B})$	$[\text{1/cm}](\text{J})$	$[\text{1/cm}](\text{J})$	$[\text{1/cm}](\text{J})$	
3325m	3315m	3320m	3320m	3160vs	3130w	$\nu(\text{N-H})$
3204m	3190m	3180w				
3135w	3125w	3125w				
3110w	3100w	3100w	3100m.sh	3070s.sh	3070w	
2930w	2920w	2920w	2920w	2920m	2905w	$\nu(\text{C-H})$
2850w	2850w		2850w	2865m		
1670vs	1665vs	1665vs	1667vs	1683s	1662vs	$\nu(\text{C=O})$
1642m.sh	1638m	1640m	1640m	1650vs.br		
1478w	1490w				1475w.sh	
1470w	1472w	1470w			1470w	$\nu(\text{CN})$, $\delta(\text{NH})$
1465w	1458w	1455w			1455w.sh	
1435w	1430w	1425w				
1356m	1352m	1346m	1430m	1422m	1443m	
1350m	1345m	1350m	1353m	1358s	1365m	$\delta(\text{NH})$, $\nu(\text{CN})$
1258s	1254s	1253s	1253s	1254s	1239s	
1204s	1189s	1195s	1200s	1230m.sh	1225s	
1174s	1169s	1167s	1170s	1187vs	1187vs	$\nu(\text{CS})$, $\nu(\text{CN})$
1149m	1145m	1140m	1146m	1153vs.sh	1188vs	
1018s	1013s	1010s	1015s	1140vs	1131w	
1002s	995s	988s	1015s	1004vs	1015vs	$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$
814m.br	808m.br	814w.br	808w.br	803mw.br	990vs	
		810w.br		768m.br	813m.br	$\gamma(\text{N-H})$
753m	749m	743m	749m	743s		
738m	726m	732m	733m	729s	734s	$\delta(\text{NCO})$
708m	704m	695m	703m			$\gamma(\text{N-H})$
620w						
574w	570w	565w	570w	568w	560w	
495w	494w	495w	495w	493w	492w	
					487w.sh	
453m	450m	445m	452m	446m	443m	446m

Absorptionen der Kationen und der Kristalllösungsmittel

$\text{NH}_4[\text{FDTCl}]$:	3160m.br: $\nu(\text{NH}_4^+)$, 1400s: $\delta(\text{NH}_4^+)$ Zuordnung nach [81]
$\text{TBA}[\text{FDTCl}]$:	2950vs, 2940s.sh: $\nu \text{ s.as}(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$, 2860m: $\nu(\text{NCH}_2)$ 1485m, 1460m.br: $\delta \text{ s}(\text{CH}_2)$, $\delta \text{ as}(\text{CH}_3)$, 1380m: $\delta \text{ s}(\text{CH}_3)$ 1110w.sh, 1070w.sh, 1055w, 1037w, 1026m: $\nu(\text{C-N})$ 883mw.br: $\rho(\text{CH}_3)$ Zuordnung nach [81]
$\text{Ba}[\text{FDTCl}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:	3450vs.br: $\nu(\text{OH})$
$\text{Na}[\text{FDTCl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$:	3430 mw.br: $\nu(\text{OH})$ Zuordnung nach [189]: die $\delta(\text{OH})$ -Schwingung wird von der sehr starken C=O-Streckschwingung verdeckt.

Die CS_2 -Gruppe wäre somit ausschließlich zum Thallium koordiniert. Ein Indiz dafür ist auch die zu niedrigen Wellenzahlen verschobene, asymmetrische CS_2 -Streckschwingung (keine Bandenaufspaltung). Das Tetrabutylammoniumsalz und das Bariumsalz zeigen ebenfalls nur eine $\gamma(\text{N-H})$ -Absorption bei 800 $1/\text{cm}$, bezüglich der $\nu(\text{N-H})$ -Banden kann keine Aussage gemacht werden. Im festen Zustand sollten diese Salze folglich ebenfalls nur $\text{N-H} \cdots \text{O}$ -Brücken ausbilden. Die Zuordnung der starken Bande beim Bariumsalz bei 1578 $1/\text{cm}$ ist unsicher.

2.1.6. NMR-Spektren

Tab.6: $M[S_2C-NH-CO-H]$ mit $M = Na(\cdot H_2O)$, K , Cs , NH_4 , $[N(n-C_4H_9)]$, $Ba/2(\cdot 2H_2O)$, T1: ^1H -NMR-Spektren, chemische Verschiebungen [in ppm], Kopplungskonstanten $^3J(1H-1H)$ [in Hz], 5 %ige Lösungen in $DMSO-d_6$ ($\delta = 2.51ppm$) und $CDCl_3$ ($\delta = 7.27ppm$), $T = 305 K$. Die relativen Intensitäten bezogen auf das Formylproton sind in Klammern angegeben. Abb. B.1.1.-5.; S. 211.

Substanz	Lösungs- mittel	$\delta(N-H)$	^3J	$\delta(C-H)$	^3J
$Na[FDTC] \cdot H_2O$	$DMSO-d_6$	10.53Du.br (0.8)	9.0	9.50Du (1.0) 9.50Si	10.1
$K[FDTC]$	$DMSO-d_6$	10.52Du.br (0.8)	8.8	9.53Du (1.0) 9.50Si	10.1
$+D_2O$	$DMSO-d_6$			9.50Si	
$Rb[FDTC]$	$DMSO-d_6$	10.47br (0.8)		9.53Du (1.0) 9.50Si	10.1
$Cs[FDTC]$	$DMSO-d_6$	10.47br (0.8)		9.54Du (1.0) 9.52Si	10.1
$NH_4[FDTC]$	$DMSO-d_6$	10.47Du.br (0.9)	9.5	9.50Du (1.0)	10.1
$TBA[FDTC]$	$CDCl_3$	9.13Du.br (1.0)	10.0	9.60Du (1.0)	10.1
$Ba[FDTC]_2 \cdot 2H_2O$	$DMSO-d_6$	10.48Du.br (1.0)	9.2	9.53Du (1.0)	10.1
$Tl[FDTC]$	$DMSO-d_6$	11.35Du.br (1.0)	9.7	9.61Du (1.0)	9.5

Die durch die Hygroskopizität des $DMSO-d_6$ verursachten H_2O -Signale liegen zwischen 3.3 und 3.7 ppm.

Kationen- und Lösungsmittelsignale

$NH_4[FDTC]$: $\delta(NH_4^+)$: 7.10 (3.9)

$TBA[FDTC]$: $\delta(N-CH_2)$: 3.36-3.15 ppm.Mu(8.1), $\delta(-CH_2-CH_2-)$: 1.73-1.27 ppm.Mu(16.0), $\delta(-CH_3)$: 0.96 ppm.Tr(13.0).

$Ba[FDTC]_2 \cdot 2H_2O$: $\delta(H_2O)$: 3.36 ppm

$Na[FDTC] \cdot H_2O$: $\delta(H_2O)$: 3.72 ppm

Da zusätzlich noch Wasser des $DMSO-d_6$ eingeschleppt wird, erfolgt keine Intensitätsangabe).

Bezüglich der Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale siehe Kapitel 6.3.: S. 178. Zusätzlich wurden, um die Spektren interpretieren zu können, wie bei den Thioformyldithiocarbamaten (s. Kap. 3.1.6.: S. 80) H-D-Austauschversuche durchgeführt und temperaturabhängige Spektren aufgenommen.

Tab.7: $\text{K}[\text{S}_2\text{C-NH-CO-H}]$: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren, chemische Verschiebungen [in ppm], Kopplungskonstanten $^3J(1\text{H}-1\text{H})$ [in Hz], 5 %ige Lösungen in Aceton- d_6 (= 2.04 ppm).
Abb. B.1.1.10.: S. 215.

T[K]	$\delta(\text{N-H})$	^3J	$\delta(\text{C-H})$			^3J
			1	2	3	
273				9.60br		
263			9.65	9.61	9.54	8.8
253	9.80		9.66	9.61	9.54	10.1
243	9.91		9.67	9.61	9.54	10.2
233	10.04		9.67	9.61	9.54	10.4
223	10.33 10.20	10.5	9.68	9.62	9.55	10.4
213	10.43 10.30	10.8	9.68	9.62	9.56	10.3
203	10.57 10.44	9.9	9.69	9.62	9.56	10.4
+ CD_3OD					9.59	
193	10.79 10.61	10.3	9.70	9.63	9.57	10.4

Tab.8: $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4][\text{S}_2\text{C-NH-CO-H}]$: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren, chemische Verschiebungen [in ppm], Kopplungskonstanten $^3J(1\text{H}-1\text{H})$ [in Hz], 5 %ige Lösungen in Aceton- d_6 (= 2.04 ppm) und CDCl_3 (= 7.27 ppm). Abb. B.1.1.11. u. 12.: S. 215.

T[K]	Lösungsmittel	$\delta(\text{N-H})$	^3J	$\delta(\text{C-H})$			^3J
				1	2	3	
303	CDCl_3	9.22 9.09	10.5	9.65		9.51	10.5
293	CDCl_3	9.18 9.07	9.5	9.65		9.52	10.5
293	+ CD_3OD				9.40		
253	Aceton- d_6			9.69	9.65	9.57	10.1
253	+ CD_3OD				9.59		
223	Aceton- d_6	10.35 10.22	10.3	9.73	9.67	9.60	10.3
223	+ CD_3OD				9.57		

In den Tabellen 7 und 8 sind alle Signale der N-H- und C-H-Dupletts aufgeführt, um die Veränderungen in Abhängigkeit von der Temperatur zu zeigen.

Tab.9: $\text{M[S}_2\text{C-NH-CO-H]}$ mit $\text{M} = \text{Na}(\cdot\text{H}_2\text{O})$, K , Cs , NH_4 , $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)]$, $\text{Ba}/2(\cdot\text{2H}_2\text{O})$. T1: ^{13}C -NMR-Spektren, chemische Verschiebungen [in ppm], 20 %ige Lösungen in DMSO-d_6 ($= 39.97$ ppm), CDCl_3 ($= 77.00$ ppm) und Aceton-d_6 ($= 29.80$ ppm), $\text{Na[S}_2\text{C-NH-CO-H]}$ $T = 200$ K ansonsten 305 K, Abb. B.1.2.1-3.; S. 216.

Substanz	Lösungs- mittel	$\delta(\text{CO})$	$\delta(\text{CS}_2)$
$\text{Na[FDTC]} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Aceton- d_6	166.3	219.6
K[FDTC]	DMSO-d_6	166.6	219.2
Rb[FDTC]	DMSO-d_6	164.5	219.3
Cs[FDTC]	DMSO-d_6	164.4	219.3
$\text{NH}_4\text{[FDTC]}$	DMSO-d_6	164.2	219.0
TBAC[FDTC]	CDCl_3	164.0	219.0
$\text{Ba[FDTC]}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DMSO-d_6	164.0	221.7
Tl[FDTC]	DMSO-d_6	162.5	218.3

Kationensignale

$\text{TBAC[S}_2\text{C-NH-CO-H]}$: $\delta(\text{N-}^{13}\text{CH}_2)$: 58.9 ppm, $\delta(-^{13}\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$: 23.9 ppm,
 $\delta(-\text{CH}_2-^{13}\text{CH}_2-)$: 19.6 ppm, $\delta(-\text{CH}_2-^{13}\text{CH}_3)$: 13.5 ppm

Aus den temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren (Tab.7.8) lassen sich die gleichen Beobachtungen entnehmen wie bei den Thioformylthiocarbamaten(s. Kap. 3.1.6.), jedoch mit folgenden Ausnahmen:

1. Es wurden keine Signalaufspaltungen des nichtkoppelnden C-H-Protons mit steigender Temperatur beobachtet. Da das Signal des Formylprotons bei 273 K bereits sehr breit ist, läßt sich eine eventuell auftretende Aufspaltung nicht mehr nachweisen.
2. Das $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)]_4[\text{S}_2\text{C-NH-CO-H}]$ zeigt in CDCl_3 kein scharfes N-H-Signal.

Bei Formylthiocarbamaten sind im Gegensatz zu den Thioanalogen sowohl $\text{O-H}\cdots\text{N}$ -Brücken als auch $\text{S-H}\cdots\text{N}$ -Brücken möglich. Infolgedessen sind für das $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)]_4[\text{S}_2\text{C-NH-CO-H}]$ keine scharfen N-H-Signale zu erwarten. Die Interpretation der Spektren ist ansonsten analog den bei den Thioformylthiocarbamaten gemachten Aussagen möglich. Die Spektren (^1H , ^{13}C) der Alkalimetallsalze sind erwartungsgemäß bezüglich der Resonanzlagen identisch (Tab.6.u.9.).

Wie bei den Thioformyldithiocarbamaten treten jedoch beim Ammonium-, Barium- und Thalliumsalz signifikante Unterschiede auf: Für das Formylproton erhält man nur noch ein Duplett, das ungekoppelte Signal fehlt.

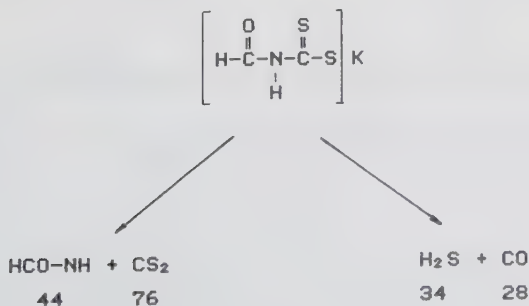
Das NCS₂-Kohlenstoffatom ist beim Bariumsalz gegenüber den Alkalimetallsalzen um 2.5 ppm tieffeldverschoben, während es beim Thalliumsalz geringfügig hochfeldverschoben ist. Wie bei den Thioformyldithiocarbamaten ist bei diesen Salzen auf einen engeren Kationen-Anionen-Kontakt in Lösung zu schließen.

2.1.7. Massenspektren

Tab.10: KCS₂C-NH-CO-HJ: Massenspektrum unter pyrolytischen Bedingungen (T = 100°C) und zugeordnete Fragmente.

m/e	Hr[%]	Zuordnung	m/e	Hr[%]	Zuordnung
78	47.5	CS ₂ ⁺ + 2H	42	3.4	CON ⁺
77	14.5	CS ₂ ⁺ + 1H	38	35.8	C ₂ N ⁺
76	100.0	CS ₂ ⁺	36	8.9	
73	43.6		35	3.4	
64	4.5	S ₂ ⁺	34	82.2	H ₂ S ⁺
62	32.4	HCOSH ⁺	33	48.0	HS ⁺
61	3.9	HCOSH ⁺ -1H	32	58.1	S ⁺ .O ₂ ⁺
60	12.8	COS ⁺	29	65.4	HCO ⁺
45	77.1	HCONH ₂ ⁺	28	58.7	CO ⁺ .N ₂ ⁺
44	49.7	HCONH ⁺ .CS ⁺			
43	12.3	HCON ⁺			

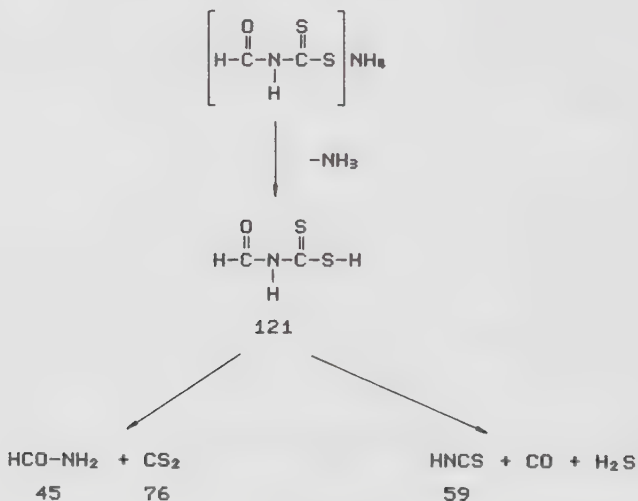
mögliches Zerfallsschema



Tab.11: $\text{NH}_3[\text{S}_2\text{C-NH-CO-H}]$: Massenspektrum und zugeordnete Fragmente.
 $T = 20^\circ\text{C}$.

m/e	Hr[%]	Zuordnung	m/e	Hr[%]	Zuordnung
123	7.3	$\text{HCONHCS}_2\text{H}^+ (34\text{S})$	64	6.9	S_2^+
122	2.4	$\text{HCONHCS}_2\text{H}^+ (13\text{C}+34\text{S})$	62	7.3	HCOSH^+
121	64.5	$\text{HCONHCS}_2\text{H}^+ (32\text{S})$	61	10.5	$\text{HCOS}^+ - 1\text{H}$
93	6.0	$\text{NH}_2\text{CS}_2\text{H}^+$	60	40.3	COS^+
89	8.1	HCONHCSH^+	59	100.0	HNCS^+
88	8.1	HCONHCS^+	58	25.8	NCS^+
87	4.8	HCONCS^+	45	37.1	$\text{HCONH}_2^+ \cdot \text{HCS}^+$
78	23.4	$\text{CS}_2^+ + 2\text{H}$	44	16.5	CS^+
77	12.9	$\text{CS}_2^+ + 1\text{H}$			
76	96.8	CS_2^+			

mögliches Zerfallsschema



Die Entstehung der freien Säure ist durch Ammoniakabspaltung denkbar:



2.1.8. Elektronenanregungsspektren

Die Extinktionskoeffizienten wurden mittels Verdünnungsreihen bestimmt, um Fehler infolge Wechselwirkungen der Ionen miteinander oder mit dem Lösungsmittel zu erkennen.

Tab.12: $\text{KIS}_2\text{C-NH-CO-H}$: Verdünnungsreihe und Elektronenanregungsspektren in H_2O bei 25°C . Abb.1.

$c[\text{mol/l}]$	$E(331 \text{ nm})$	$E(267.5 \text{ nm})$
$5.37 \cdot 10^{-5}$	0.612	0.886
$4.60 \cdot 10^{-5}$	0.500	0.729
$3.83 \cdot 10^{-5}$	0.415	0.607
$2.30 \cdot 10^{-5}$	0.195	0.293
$\epsilon[\text{l/mol}\cdot\text{cm}]$	13500	19200
428 nm: $\epsilon = 60.9 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$ ($c = 0.075 \text{ mol/l}$)		

Die Spektren der Formyldithiocarbamate zeigen drei Absorptionsmaxima (s. Tab. 12). Zur Zuordnung siehe Kap. 6.4.: S. 183. Sowohl die Lage der Absorptionsmaxima als auch ihre molaren Extinktionskoeffizienten sind erwartungsgemäß unabhängig von der Art des Kations.

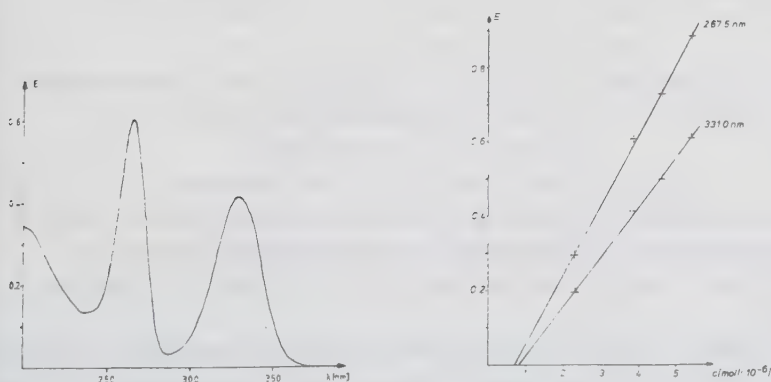


Abb.1: $\text{KIS}_2\text{C-NH-CO-H}$: Elektronenanregungsspektrum und Verdünnungsreihe.

2.1.9. Röntgenstrukturanalyse von Kalium-N-formyldithiocarbamat

Zur Interpretation des Spektrenmaterials, insbesondere der IR-Spektren, war es notwendig, die Molekül- und Kristallstruktur von Kalium-N-formyldithiocarbamat zu ermitteln.

I. Experimentelles zur Röntgenstrukturanalyse

Für die röntgenographische Untersuchung wurde ein plattenförmiger Einkristall mit den Abmessungen $0.32 \times 0.65 \times 0.1$ mm in ein Markröhrchen mit Drehachse parallel zur kristallographischen b-Achse eingeschmolzen.

Die Drehkristallaufnahme (Cu-K α -Strahlung; Ni-Filter; $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) um die kristallographische b-Achse des Kristalls zeigte, daß Schichten mit geradem k eine wesentlich höhere Intensität der Reflexe aufweisen als solche mit ungeradem k. Intensität ($k = 2n$) ≈ 4 Intensität ($k = 2n+1$).

Berücksichtigt man lediglich die Schichten mit geradem k (Umindizierung von $\langle h0l \rangle, \langle h2l \rangle \dots$ nach $\langle h0l \rangle, \langle h1l \rangle \dots$), so ergibt sich die Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit den Auslöschungsbedingungen: $\langle h0l \rangle$ nur mit $l = 2n$

$\langle 0k0 \rangle$ nur mit $k = 2n$ vorhanden.

Die zugehörige Elementarzelle soll im folgenden als Unterzelle bezeichnet werden. Sie hat die Abmessungen: $a = 6.594 \text{ \AA}$, $b = 6.464 \text{ \AA}$, $c = 13.962 \text{ \AA}$, $\beta = 101.75^\circ$.

Berücksichtigt man alle Schichten, so ergibt sich die Raumgruppe Cc (Nr. 9) (Oberzelle) mit den Auslöschungsbedingungen:

$\langle hk1 \rangle$ nur mit $h+k = 2n$

$\langle h0l \rangle$ nur mit $l = 2n$ vorhanden.

Die Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometermessungen (kleinste Quadrateanpassung mit 25 hochindizierten Reflexen) bei 20° C bestimmt (siehe Tab.13): $a = 13.187 \text{ \AA}$, $b = 12.928 \text{ \AA}$, $c = 13.962 \text{ \AA}$, $\beta = 101.75^\circ$.

Vermessen wurden 2188 unabhängige Reflexe der Oberzelle bis $\theta = 28^\circ$ im $\omega/2\theta$ -Scan mit einer maximalen Meßzeit von 90 Sekunden pro Reflex auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD4 Enraf-Nonius) mit monochromatisierter Mo-Strahlung (Graphitmonochromator, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) bei 20° C .

Von diesen zeigten 331 Reflexe eine Intensität $I < 2\sigma(I)$ und wurden als unmeßbar schwach eingestuft.

Die Meßdaten wurden den üblichen Korrekturen unterworfen, wobei auf eine Absorptionskorrektur verzichtet wurde ($\mu = 14.32 \text{ l/cm}$).

II. Gang der Strukturanalyse

Zur Lösung der Struktur wurde zunächst die Unterzelle (Raumgruppe $P2_1/c$) herangezogen, d. h. alle Meßreflexe mit ungeradem k wurden ausgesondert und die restlichen Reflexe nach $h/2$ und $k/2$ umindiziert.

Der Patterson-Synthese konnte die Kaliumposition entnommen werden. Vorzeichenrechnung und Fouriersynthese ergaben die Positionen der restlichen Nichtwasserstoffatome. Auffällig waren doppelte Positionen für die Atome N1 und C2, die in Abb. 2 als N1' und C2' bezeichnet sind. Diese beiden Möglichkeiten entsprechen etwa einer Drehung des Ions um seine Längsachse (C1-O1) um 180 Grad.

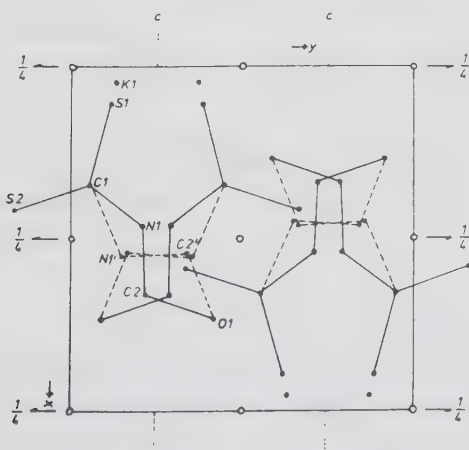


Abb. 2: $K[S_2C-NH-CO-H]$: Unterzelle. Projektion entlang der kristallographischen c -Achse. Die Alternativpositionen sind mit N1', C2' bezeichnet. Die dazugehörigen Bindungen sind gestrichelt dargestellt.

Eine Verfeinerung der Atomlagen in der Raumgruppe $P2_1/c$ war infolge dieser Unbestimmtheit, verursacht durch die Überstruktur-
bildung, nicht möglich.

Beim Übergang von der Unterzelle zur Überzelle (Symmetrieein-
drigung von $P2_1/c$ nach Cc muß man eine Nullpunktverschiebung
in y-Richtung sowie die Verdopplung der a- und b-Gitterkonstanten
mit entsprechenden Koordinatentransformationen vornehmen, um
die Standardaufstellung für die Raumgruppe Cc zu erreichen.
Ausgehend von der Projektion in Abb.2 sind folgende Koordinaten-
transformationen nötig (siehe Abb. 3):

Unterzelle $P2_1/c$ —————> Überzelle Cc

(x, y, z) —————> $(x/2, (1/4+y)/2, z)$

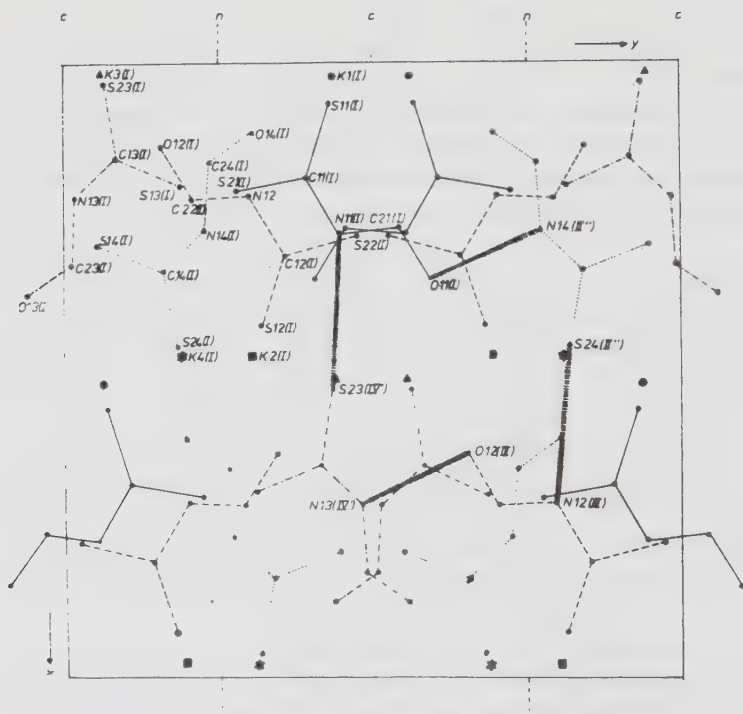


Abb.3: $KIS_2C-NH-CO-HJ$: Überzelle

Projektion entlang der kristallographischen c-Achse.

Zur Unterscheidung der vier nicht äquivalenten Moleküle sind
die Bindungen unterschiedlich dargestellt:

————— Ion 1

----- Ion 2

- · - · - Ion 3

..... Ion 4

~~~~~ Wasserstoffbrückenbindung

Symmetriecode (zu Abb.2):

|       |                         |        |                          |
|-------|-------------------------|--------|--------------------------|
| I     | : (x,y,z)               |        |                          |
| II    | : (x, 1-y, -0.5+z)      | II'    | : (x, -y, 0.5+z)         |
| II''  | : (x, 1-y, 0.5+z)       | II'''  | : (x, -y, -0.5+z)        |
| III   | : (0.5+x, 0.5+y, z)     | III'   | : (0.5+x, -0.5+y, z)     |
| III'' | : (-0.5+x, 0.5+y, z)    | III''' | : (0.5+x, 0.5+y, 1+z)    |
| IV    | : (0.5+x, 0.5-y, 0.5+z) | IV'    | : (0.5+x, 0.5-y, -0.5+z) |

Die vier symmetrieäquivalenten Kaliumpositionen der Unterzelle ergaben die unabhängigen Positionen der Oberzelle. Darauf aufbauend ließen sich aus sukzessiven Vorzeichenrechnungen und Fouriersynthesen die Positionen aller übrigen Nichtwasserstoffatome eindeutig bestimmen.

Alle Atome besetzen in der Raumgruppe Cc die allgemeinen Punktlagen 4 a: x, y, z: 1/2 + x, 1/2 + y, z: x, -y, 1/2 + z, 1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z. Die Struktur ließ sich in 3 Cyclen mit isotropen und 3 Cyclen mit anisotropen Temperaturfaktoren bis zu folgendem R-Faktor verfeinern:

$$R = \Sigma (|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o| = 0.05$$

Eine anschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab die Positionen der Wasserstoffatome.

Die Maxima der Elektronendichten in den Fourier-Synthese liegen zwischen 50 und -5.5 e / Å<sup>3</sup>, die der Differenz-Fourier-Synthese zwischen 4.8 und -2.8 e / Å<sup>3</sup>. Nach Fixierung der Lageparameter sowie der Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome ergaben sich nach weiteren 3 Verfeinerungscyclen mit anisotropen Temperaturfaktoren folgende R-Werte:

$$R = 0.034$$

$$R_w = \sqrt{(\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w F_o^2)} = 0.038$$

$$\text{mit } 1/w = \sigma(F_o)^2 - 0.001|F_o|^2.$$

Alle Berechnungen erfolgten mit Hilfe des Programms SHELX-76 [151] auf der Rechenanlage HB 66/80 des Rechenzentrums der Universität Mainz. Die Abbildungen sind mit den Programmen PLUTO und PLFOUR [194] erstellt worden.

Tab.13: K[S<sub>2</sub>C-NH-CO-H]: Kristallographische Daten.

|                                                  |                                                                              |
|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| Kristallhabitus                                  | : plattenförmig                                                              |
| Kristallklasse                                   | : monoklin                                                                   |
| Raumgruppe                                       | : Cc (Nr. 9)                                                                 |
| Gitterkonstanten bei 20°C                        | : a = 13.187(12) Å<br>b = 12.928( 3) Å β = 101.75( 3)°<br>c = 13.962( 6) Å   |
| Volumen der Elementarzelle<br>bei 20°C           | : V = 2330.23 Å <sup>3</sup>                                                 |
| Molmasse                                         | : 159.274 g/Mol                                                              |
| Anzahl der Formeleinheiten<br>pro Elementarzelle | : 16                                                                         |
| Dichte bei 20°C                                  | : d(rönt.) = 1.816 g/cm <sup>3</sup><br>d(exp.) = 1.830(5) g/cm <sup>3</sup> |
| Molvolumen                                       | : 87.71 cm <sup>3</sup> /Mol                                                 |

### III. Beschreibung der Struktur

Um die Ausbildung der Überstruktur deutlich zu machen, soll zunächst eine Beschreibung ausgehend von der P2<sub>1</sub>/c-Geometrie der Unterzelle durchgeführt werden.

Stellt man sich die Unterzelle vervierfacht vor (Verdopplung von a- und b-Achse), so zeigt die Überzelle folgende Abweichungen:

-Die Hälfte der Ionen in der Elementarzelle nimmt eine andere Konformation, die in einer Drehung um die Ionenlängsachse um um 180 Grad besteht (Abb. 3).

Ion 1 (Ion 2) geht durch Translation um a und b der Unterzelle nach Drehung um 180 Grad in Ion 3 (Ion 4) über.

-Die Lageparameter der Ionen in der Überzelle stimmen nicht mit den aus der Subzelle berechneten Positionen überein, und zwar treten Verschiebungen in x- und y-Richtung auf.

Die Überstruktur besteht also in einer Verschiebung und in einer Drehung bei der Translation.

Dadurch wird eine optimale Positionierung der Ionen für Wasserstoffbrückenbindungen erreicht. Es bilden jeweils nur lageunabhängige Ionen über 2 N-H...S- und 2 N-H...O-Brücken ein Ringsystem aus. In Abb.3 sind die zwei N-H...S- und die zwei N-H...O-Brückenbindungen zwischen diesen vier Ionen eingezeichnet.

Tab.14: K[S<sub>2</sub>C-NH-CO-H]: Atomparameter und Koeffizienten der Temperaturfaktoren. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:  $\exp[-2\pi^2 \cdot (U_{11}h^2 \cdot a^{\#2} + U_{22}k^2 \cdot b^{\#2} + U_{33}l^2 \cdot c^{\#2} + 2U_{13}h \cdot l \cdot a^{\#} \cdot c^{\#} + 2U_{12}h \cdot k \cdot a^{\#} \cdot b^{\#})]$ . Aufgelistet sind die Atome zusammenhängender Ionen in der Symmetrieoperation I. Symmetriecode und Nomenklatur siehe Abb. 3.

| ATOM | X           | Y            | Z           | U11       | U22         | U33        | U23         | U13        | U12         |
|------|-------------|--------------|-------------|-----------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| K1   | 0.0222( 1)  | 0.4370( 1)   | 0.1396( 1)  | 0.037( 1) | 0.0358(9)   | 0.0444( 9) | -0.0058(7)  | 0.0003(7)  | 0.0114( 8)  |
| S11  | 0.0666( 3)  | 0.4306( 1)   | 0.3807( 2)  | 0.023( 1) | 0.0367(9)   | 0.059( 1)  | -0.0028(7)  | 0.0062( 8) | 0.0014( 8)  |
| S21  | 0.2076( 3)  | 0.276( 1)    | 0.192( 2)   | 0.038( 1) | 0.0363(9)   | 0.046( 1)  | -0.0152( 8) | 0.0118( 8) | -0.0070(9)  |
| C11  | 0.387( 5)   | 0.387( 4)    | 0.371( 4)   | 0.015( 4) | 0.021( 2)   | 0.021( 2)  | 0.001( 1)   | 0.005( 2)  | -0.000( 2)  |
| N11  | 0.2737( 3)  | 0.4473( 3)   | 0.4098( 4)  | 0.025( 4) | 0.021( 2)   | 0.038( 2)  | -0.003( 1)  | 0.005( 2)  | -0.004( 2)  |
| C21  | 0.2716( 6)  | 0.343( 4)    | 0.4483( 4)  | 0.036( 4) | 0.027( 3)   | 0.039( 3)  | 0.005( 2)   | 0.008( 2)  | 0.008( 2)   |
| O1   | 0.3513( 4)  | 0.5933( 3)   | 0.4764( 4)  | 0.028( 3) | 0.025( 2)   | 0.053( 2)  | 0.009( 2)   | 0.008( 2)  | 0.007( 2)   |
| K2   | 0.267( 1)   | 0.3058( 1)   | 0.8701( 1)  | 0.039( 1) | 0.0374(9)   | 0.047( 1)  | -0.0093(7)  | 0.0028( 8) | 0.0107( 8)  |
| S3   | 0.265( 3)   | 0.3172( 1)   | 0.6293( 2)  | 0.036( 1) | 0.0352(9)   | 0.064( 1)  | -0.0025(7)  | 0.009( 1)  | -0.0023(9)  |
| S2   | 0.2813( 2)  | 0.4726( 1)   | 0.4848( 2)  | 0.033( 1) | 0.047( 1)   | 0.052( 1)  | -0.0194(9)  | 0.0134( 8) | -0.0071(9)  |
| U12  | 0.230( 5)   | 0.3596( 5)   | 0.6368( 4)  | 0.043( 5) | 0.029( 3)   | 0.027( 3)  | 0.000( 2)   | 0.001( 2)  | -0.004( 3)  |
| C32  | 0.220( 5)   | 0.5073( 4)   | 0.6006( 4)  | 0.031( 5) | 0.035( 2)   | 0.040( 2)  | -0.000( 2)  | 0.010( 2)  | -0.002( 2)  |
| O2   | 0.159( 5)   | 0.5591( 3)   | 0.2594( 4)  | 0.040( 3) | 0.027( 3)   | 0.036( 2)  | -0.003( 2)  | 0.010( 2)  | 0.001( 3)   |
| K3   | 0.0165( 1)  | 0.0523( 1)   | 0.3293( 1)  | 0.034( 3) | 0.034( 2)   | 0.043( 2)  | -0.005( 2)  | 0.006( 2)  | -0.017( 2)  |
| S13  | 0.196( 2)   | 0.188( 1)    | 0.8363( 2)  | 0.052( 1) | 0.040( 1)   | 0.046( 1)  | 0.0039(7)   | 0.0034(7)  | -0.0124(9)  |
| S23  | 0.3317( 2)  | 0.0623( 1)   | 0.6292( 1)  | 0.031( 1) | 0.0334(9)   | 0.049( 1)  | 0.0016(7)   | 0.0065(7)  | 0.0014(9)   |
| C13  | 0.1579( 6)  | 0.0890( 2)   | 0.8791( 5)  | 0.027( 4) | 0.033( 3)   | 0.028( 3)  | 0.0053( 8)  | 0.010( 1)  | 0.0053( 8)  |
| N13  | 0.2234( 5)  | 0.0150( 3)   | 0.9213( 5)  | 0.017( 5) | 0.031( 3)   | 0.031( 3)  | -0.003( 3)  | 0.000( 3)  | 0.018( 3)   |
| C23  | 0.3261( 6)  | 0.0083( 3)   | 0.9335( 4)  | 0.026( 4) | 0.033( 3)   | 0.034( 3)  | -0.007( 2)  | 0.001( 3)  | -0.010( 3)  |
| O3   | 0.1807( 5)  | -0.0416( 3)  | 0.9665( 4)  | 0.029( 3) | 0.038( 2)   | 0.045( 3)  | -0.006( 2)  | 0.005( 3)  | -0.008( 3)  |
| K4   | 0.4771( 1)  | 0.1902( 1)   | 0.3586( 1)  | 0.036( 1) | 0.0350(9)   | 0.0391( 6) | -0.000( 2)  | 0.000( 2)  | -0.014( 2)  |
| S14  | 0.2980( 2)  | 0.0527( 1)   | 0.1191( 2)  | 0.038( 1) | 0.03318( 8) | 0.0344( 8) | 0.0047( 6)  | 0.008( 1)  | -0.0013( 8) |
| S24  | 0.6301( 2)  | 0.1826( 1)   | 0.1191( 2)  | 0.026( 1) | 0.03316( 8) | 0.0344( 8) | 0.0047( 6)  | 0.008( 1)  | 0.0070( 8)  |
| C14  | 0.1614( 6)  | 0.1554( 4)   | 0.1254( 5)  | 0.036( 5) | 0.019( 2)   | 0.025( 2)  | -0.0056( 8) | 0.000( 1)  | 0.0052( 8)  |
| N14  | 0.2689( 5)  | 0.1849( 4)   | 0.0725( 4)  | 0.018( 5) | 0.034( 3)   | 0.023( 3)  | -0.001( 2)  | 0.009( 2)  | -0.000( 2)  |
| C24  | 0.1684( 4)  | 0.2518( 4)   | 0.0754( 4)  | 0.023( 5) | 0.026( 2)   | 0.011( 2)  | 0.003( 1)   | 0.008( 2)  | -0.000( 2)  |
| O4   | 0.1133( 4)  | 0.3021( 3)   | 0.0337( 4)  | 0.052( 3) | 0.033( 3)   | 0.043( 2)  | 0.000( 2)   | 0.005( 2)  | -0.008( 2)  |
| H11  | 0.3509( 67) | 0.4111( 67)  | 0.1824( 56) | 0.0500    | 0.0300      | 0.0430     | 0.0000      | 0.0000     | 0.0000      |
| H21  | 0.1827( 59) | 0.5420( 59)  | 0.4598( 53) | 0.0500    | 0.0300      | 0.0430     | 0.0000      | 0.0000     | 0.0000      |
| H12  | 0.1320( 64) | 0.3777( 53)  | 0.4776( 53) | 0.0500    | 0.0300      | 0.0430     | 0.0000      | 0.0000     | 0.0000      |
| H22  | 0.1070( 67) | 0.1849( 60)  | 0.5481( 55) | 0.0500    | 0.0300      | 0.0430     | 0.0000      | 0.0000     | 0.0000      |
| H13  | 0.1920( 61) | -0.0525( 61) | 0.9413( 53) | 0.0500    | 0.0300      | 0.0430     | 0.0000      | 0.0000     | 0.0000      |
| H23  | 0.1595( 65) | 0.0664( 56)  | 0.8919( 52) | 0.0500    | 0.0300      | 0.0430     | 0.0000      | 0.0000     | 0.0000      |
| H14  | 0.3073( 60) | 0.2949( 61)  | 0.0403( 56) | 0.0500    | 0.0300      | 0.0430     | 0.0000      | 0.0000     | 0.0000      |
| H24  | 0.1395( 61) | 0.11907( 58) | 0.1180( 50) | 0.0500    | 0.0300      | 0.0430     | 0.0000      | 0.0000     | 0.0000      |

Im folgenden soll die Struktur ausgehend von der Cc-Geometrie der Überzelle beschrieben werden.

Da der Zusammenschluß von vier nicht äquivalenten Ionen durch Wasserstoffbrückenbindungen zu einem 16-gliedrigen Ringsystem wahrscheinlich die Ursache für die Überstrukturbildung ist, wird die Betrachtung dieses Teilstücks der Struktur vorgezogen.

In Tab.15 sind die Bindungsabstände der Wasserstoffbrückenbindungen aufgeführt. Vergleicht man mit Wasserstoffbrücken ähnlicher Verbindungen (Dithiocarbamate bzw. Amide) in Tab. 16 und 17, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten.

Die S...H-N- bzw. O...H-N-Brücken kommen mit Bindungswinkeln 162-176° einer linearen Anordnung sehr nahe.

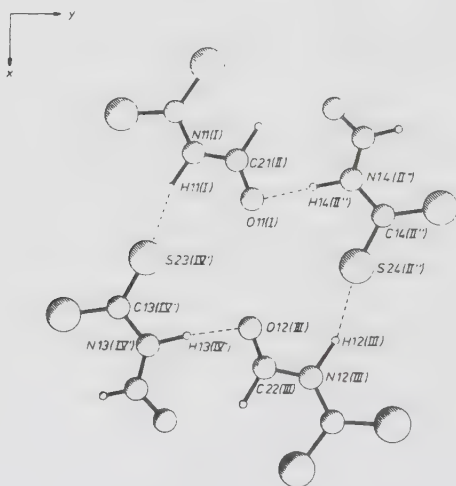


Abb.4:  $\text{K[S}_2\text{C-NH-CO-H]}$ : Wasserstoffbrückenring. Blickrichtung senkrecht zur Ringebene. Symmetriecode siehe Abb.3.

Tab.15:  $K[S_2C-NH-CO-H]$ : Wasserstoffbrücken. Abstände [in Ångström] und Bindungswinkel [in Grad] mit Standardabweichungen.

|                                      | $d(S(O) \cdots H)$ | $d(S(O) \cdots N)$ | $\angle S(O)-H-N$ |
|--------------------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| $S23(IV') \cdots H11(I)-N11(I)$      | 2.29(9)            | 3.522(9)           | 162.3(5.0)        |
| $S24(II'') \cdots H12(III)-N12(III)$ | 2.25(9)            | 3.472(9)           | 164.4(5.1)        |
| $O11(I) \cdots H14(II'')-N14(II'')$  | 1.85(8)            | 3.006(8)           | 172.6(6.1)        |
| $O12(III) \cdots H13(IV')-N13(IV')$  | 1.83(8)            | 3.004(8)           | 175.7(6.4)        |

Tab.16: Amide:  $N \cdots O$ -Abstände [in Ångström] in Wasserstoffbrückenbindungen;  $C-O$ - und  $C-N$ -Abstände [in Ångström], sowie  $N-C-O$  Winkel [in Grad].

| Verbindung                             | Lit. | $d(N \cdots O)$ | $d(C-O)$ | $d(C-N)$ | $\angle N-C-O$ |
|----------------------------------------|------|-----------------|----------|----------|----------------|
| $K[(NO_2)_2C-CH=CH-CO-NH_2]$ [ 87]     |      | 2.93            | 1.233    | 1.326    | 122.9          |
| $Na[(CH_3CONHCOCH_3)_2ClO_4]$ [ 75]    |      | 3.14            | 1.20     | 1.36     |                |
|                                        |      |                 | 1.22     | 1.41     |                |
| $KH[NH_2-CO-NO-CO-NH_2]$ [118]         |      | 3.013           | 1.222-   | 1.331-   | 122.6-         |
|                                        |      |                 | 1.245    | 1.344    | 123.7          |
| $K[NH_2-CO-CH(NO_2)CO-NH_2]$ [153]     |      | 2.878-          | 1.251    | 1.337    | 122.2          |
|                                        |      | 2.969           | 1.235    | 1.322    |                |
| $HCO-NH_2$ [135]                       |      | 2.944           | 1.243    | 1.319    | 124.9          |
|                                        |      | 2.881           |          |          |                |
| $CH_3-CO-NH_2$ [135]                   |      | 2.913           | 1.243    | 1.336    | 122.3          |
|                                        |      | 2.883           |          |          |                |
| $C_6H_5-CO-NH_2$ [ 18]                 |      | 2.933           | 1.249    | 1.342    | 122.1          |
|                                        |      | 2.907           |          |          |                |
| $NH_2-CO-NH_2$ [ 22]                   |      | 2.985           | 1.270    | 1.326    | 121.0          |
|                                        |      | 3.038           |          |          |                |
| $KJ \cdot 2(CH_3-CO-NH-CO-CH_3)$ [143] |      | -               | 1.15-    | 1.34-    | 123.5-         |
|                                        |      |                 | 1.27     | 1.40     | 126.3          |
| $NH_2-NH-CO-SCH_3$ [125]               |      | 2.909           |          |          |                |
|                                        |      | 3.014           |          |          |                |

Tab.17: (Di)thiocarbamate: N...S-Abstände [in Ångström] in Wasserstoffbrückenbindungen sowie S-H-N-Bindungswinkel [in Grad].

| Verbindung                                               | Lit.  | d(N...S)    | * S...H-N |
|----------------------------------------------------------|-------|-------------|-----------|
| K[SOC-NH-NH <sub>2</sub> ]                               | [125] | 3.482-3.569 | 141-162   |
| NH <sub>2</sub> -NH-CS-SCH <sub>3</sub>                  | [125] | 3.496/3.638 | 153/169   |
| NH <sub>2</sub> -NH-CS-SCH <sub>3</sub> (cis)            | [124] | 3.358/3.524 | 153/130   |
| NH <sub>2</sub> -NH-CS-SCH <sub>3</sub> (trans)          | [115] | 3.555/3.598 | 151/129   |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-NH-CS-SCH <sub>3</sub> | [115] | 3.480       | 166       |
| NH <sub>2</sub> -NCH <sub>3</sub> -CS-SCH <sub>3</sub>   | [115] | 3.522/3.639 | 142/151   |
| CH <sub>2</sub> (CS-NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>       | [ 83] | 3.491-3.553 | 121-151   |
| S <sub>2</sub> C-NH-C(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>     | [ 66] | 3.370-3.703 | 141-167   |

Ermittelt man für die 16 Atome des Wasserstoffbrückenringes die beste Ebene, so ergeben sich recht geringe Abweichungen der Atome von dieser Ebene (siehe Tab. 18).

Die Ringe aus den symmetrieeunabhängigen Ionen lassen sich also als Bausteine der Struktur auffassen.

Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle enthält genau einen Ring.

Tab.18: K[S<sub>2</sub>C-NH-CO-H]: Planarität des durch Wasserstoffbrücken aufgebauten 16-gliedrigen Ringes (bestehend aus vier nicht äquivalenten Ionen): Abstände der Atome [in Ångström] von der Ebene durch die Atome: S23(IV'), N11(I), C21(I), O11(I), N14(II''), C14(II''), S24(II''), N12(III), C22(III), O12(III), N13(IV') und C13(IV') mit Standardabweichungen.

$$\text{Ebenengleichung: } 0.010x + 0.531y - 0.847z = -1.464$$

| Atom      | Abstand   | Atom      | Abstand    |
|-----------|-----------|-----------|------------|
| S23(IV')  | 0.130(3)  | C22(III)  | -0.089( 6) |
| N11(I)    | -0.188(5) | O12(III)  | -0.097( 6) |
| C21(I)    | 0.021(6)  | N13(IV')  | -0.004( 5) |
| O11(I)    | 0.052(6)  | C13(IV')  | 0.054( 8)  |
| N14(II'') | 0.082(5)  | H11(I)    | 0.008(75)  |
| C14(II'') | 0.041(7)  | H14(II'') | 0.070(75)  |
| S24(II'') | -0.063(6) | H12(III)  | -0.014(72) |
| N12(III)  | 0.060(6)  | H13(IV')  | 0.006(74)  |

Der Ring weist ein Pseudosymmetriezentrum auf.

Weitere Pseudosymmetriezentren Überführen Ion 4 in Ion 3 und Ion 1 in Ion 2 (Abb. 3); vgl. hierzu auch die Symmetrie der Kalium-Koordinationspolyeder in Abschnitt IV.

Diese Pseudosymmetriezentren sind mit den Symmetriezentren der Unterzelle (Abb. 2) identisch.

In Übereinstimmung hiermit weist die E-Statistik Zentrosymmetrie auf.

Systematische Unterschiede der vier nicht äquivalenten Ionen hervorzuheben, erweist sich als schwierig.

Dies liegt daran, daß die Bindungslängen der Endatome S und O über Nebenvalenzen (Koordination zu Kalium und Wasserstoffbrückenbindungen) gegenläufigen Einflüssen ausgesetzt sind.

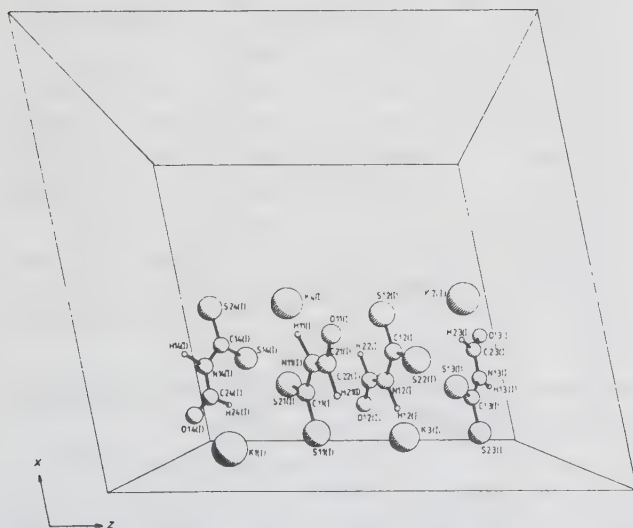


Abb.5:  $\text{K[S}_2\text{C-NH-CO-H]}$ : Perspektivische Darstellung der Elementarzelle mit 4 unabhängigen Ionen. Blickrichtung entlang der kristallographischen b-Achse.  
Symmetriecode siehe Abb.3.

Tab.19:  $K[S_2C-NH-CO-H]$ : Interatomare Abstände [in Ångström] in den Ionen mit Standardabweichungen. Nomenklatur s. Tab. 14.

|         | n=1       | n=2       | n=3       | n=4       |
|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| S1n-C1n | 1.718( 8) | 1.667(10) | 1.650( 8) | 1.699( 8) |
| S2n-C1n | 1.661( 7) | 1.695( 8) | 1.713(10) | 1.655( 9) |
| C1n-N1n | 1.393( 9) | 1.427(10) | 1.376( 9) | 1.419( 9) |
| N1n-C2n | 1.356( 8) | 1.314( 9) | 1.352(11) | 1.320(11) |
| N1n-H1n | 1.280(90) | 1.260(90) | 1.177(81) | 1.160(82) |
| C2n-O1n | 1.230( 9) | 1.251(10) | 1.233( 9) | 1.234( 8) |
| C2n-H2n | 1.240(80) | 1.200(80) | 1.090(80) | 1.030(78) |

Tab.21:  $K[S_2C-NH-CO-H]$ : Bindungswinkel [in Grad] mit Standardabweichungen. Nomenklatur siehe Tab.14.

|             | n=1        | n=2        | n=3        | n=4        |
|-------------|------------|------------|------------|------------|
| S1n-C1n-S2n | 124.4( 4)  | 126.3( 5)  | 124.5( 5)  | 127.3( 4)  |
| S1n-C1n-N1n | 119.1( 5)  | 121.1( 6)  | 124.2( 7)  | 118.9( 6)  |
| S2n-C1n-N1n | 116.5( 5)  | 112.6( 6)  | 111.3( 3)  | 113.8( 5)  |
| C1n-N1n-H1n | 120.3(3.4) | 123.3(3.4) | 121.6(3.8) | 112.8(3.8) |
| C1n-N1n-C2n | 125.6( 8)  | 125.1( 7)  | 125.4( 6)  | 128.1( 6)  |
| H1n-N1n-C2n | 110.7(3.5) | 110.7(3.5) | 112.8(3.8) | 119.0(3.8) |
| N1n-C2n-O1n | 121.6( 8)  | 122.5( 8)  | 122.7( 7)  | 122.2( 7)  |
| N1n-C2n-H2n | 108.9(3.5) | 109.4(3.7) | 116.9(4.2) | 116.6(4.2) |
| O1n-C2n-H2n | 129.0(3.4) | 127.7(3.7) | 120.3(4.3) | 120.7(4.4) |

Tab.24:  $K[S_2C-NH-CO-H]$ : Torsionswinkel [in Grad] mit Standardabweichungen. Nomenklatur siehe Tab.14.

|                 | n=1        | n=2        | n=3        | n=4      |
|-----------------|------------|------------|------------|----------|
| S1n-C1n-N1n-C2n | - 5.9( 9)  | 0.1(1.0)   | - 5.6(1.0) | 5.4( 9)  |
| S2n-C1n-N1n-H1n | 17.5(3.9)  | -11.7(4.0) | 0.5(4.3)   | 1.9(4.1) |
| C1n-N1n-C2n-H2n | 11.4(3.7)  | - 6.9(3.9) | - 0.5(4.3) | 4.9(4.5) |
| H1n-N1n-C2n-O1n | -16.7(3.8) | 9.9(3.5)   | - 2.7(4.0) | 1.5(4.3) |

Betrachtet man die Ionendaten der Tabellen 19, 20 und 21, so findet man die auffälligsten Unterschiede in den Bindungslängen der C-N-Bindungen. Die Ionen 1 und 3 haben ähnliche C1-N1-Abstände (1.39 und 1.38 Å bzw. 1.36 und 1.35 Å), während die Ionen 2 und 4 lange C1-N1-Abstände (1.43 Å und 1.42 Å) und kurze N1-C2-Abstände (1.31 Å und 1.32 Å) besitzen.

In der Literatur findet man für Dithiocarbamate C-N-Abstände zwischen 1.33 und 1.34 Å (siehe Tab. 22), für Amide zwischen 1.30 und 1.41 Å (siehe Tab. 16).

Tab.22: Dithiocarbamate: C-S- und C-N-Bindungsabstände [in Ångström] und S-C-S-Winkel [in Grad].

| Verbindung                                                               | Lit.  | d(C-S)          | d(C-N) | * S-C-S |
|--------------------------------------------------------------------------|-------|-----------------|--------|---------|
| K[S <sub>2</sub> C-NBut <sub>2</sub> ] <sup>x)</sup>                     | [178] | 1.64<br>1.68    | 1.46   | 126     |
| Rb[S <sub>2</sub> C-NBut <sub>2</sub> ] <sup>x)</sup>                    | [178] | 1.73<br>1.71    | 1.31   | 119     |
| Cs[S <sub>2</sub> C-NBut <sub>2</sub> ]                                  | [ 1]  | 1.743<br>1.736  | 1.340  | 119.1   |
| Cs[S <sub>2</sub> C-NMe <sub>2</sub> ]                                   | [177] | 1.716           | 1.342  | 121.2   |
| Na[S <sub>2</sub> C-NMe <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O                 | [ 26] | 1.712<br>1.729  | 1.344  | 120.4   |
| Na[S <sub>2</sub> C-N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]·2H <sub>2</sub> O | [ 4]  | 1.734<br>1.711  | 1.326  | 122.3   |
| K <sub>2</sub> [S <sub>2</sub> C=N-CN]·H <sub>2</sub> O                  | [ 84] | 1.7127<br>1.720 | 1.342  | 120.7   |
| Na[S <sub>2</sub> C-NMe <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O                 | [134] | 1.709<br>1.736  | 1.335  | 120.9   |

x) R-Wert > 10%

Ebenfalls auffällig sind die Ähnlichkeiten der Bindungswinkel S-C-S in Ion 1 und 3 sowie in Ion 2 und 4 (siehe Tab. 20). Sie sind mit 124 Grad bzw. 126 Grad deutlich größer als die Literaturwerte ähnlicher Dithiocarbamate (siehe Tab.22: S-C-S = 119-122 Grad).

Der ausgeprägte Unterschied in den C-S-Bindungslängen der Dithio-carbamidgruppe (Tab.19:  $\Delta C-S = 0.05$  und  $0.06$  für Ion 1 und 3;  $\Delta C-S = 0.03$  und  $0.04$  für Ion 2 und 4) hebt sich ebenfalls deutlich von den Literaturwerten ab (Tab 22:  $\Delta C-S = 0.01-0.02$ ). Wiederum zeigt sich die Ähnlichkeit der Ionengruppen 1.3 und 2.4. Die C-O-Abstände (Tab.19) stimmen gut mit den Literaturwerten für Amide (Tab.16) überein. Alle vier Ionen sind praktisch planar gebaut (Tab.23). Die Abweichungen von den besten Ebenen liegen größtenteils innerhalb der Fehlergrenzen. Die Summen der Bindungswinkel um die Atome C<sub>1n</sub>, N<sub>1n</sub> und C<sub>2n</sub> betragen im Bereich der Fehlergrenzen 360 Grad.

Tab.23:  $K[S_2C-NH-CO-H]$ : Abstände [in Ångström] der Atome von den besten Ebenen durch die Ionen  $n = 1$  bis 4 mit den Atomen S<sub>1n</sub>, S<sub>2n</sub>, C<sub>1n</sub>, N<sub>1n</sub>, C<sub>2n</sub> und O<sub>1n</sub> in der Symmetrieposition I (siehe Tab.14 und Abb.3) mit Standardabweichungen.

Definition der Least-Squares-Ebene:  $Kx+Ly+Mz=D$

K,L,M: Richtungskosinus der Flächennormale

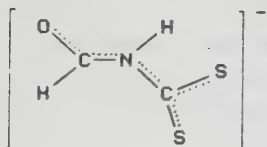
D: Abstand Fläche-Ursprung des Kartesischen Koordinatensystems

| n | K     | L      | M      | D       |
|---|-------|--------|--------|---------|
| 1 | 0.074 | 0.443  | -0.894 | -2.207  |
| 2 | 0.096 | 0.434  | -0.896 | -5.580  |
| 3 | 0.035 | -0.528 | -0.849 | -10.730 |
| 4 | 0.047 | -0.508 | -0.860 | -2.312  |

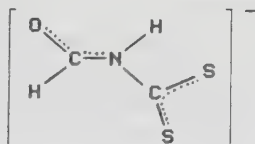
|                 | n=1        | n=2          | n=3        | n=4        |
|-----------------|------------|--------------|------------|------------|
| S <sub>1n</sub> | 0.004( 3)  | -0.0005( 33) | 0.004( 3)  | -0.004( 3) |
| S <sub>2n</sub> | 0.027( 3)  | 0.0006( 28)  | 0.025( 3)  | -0.025( 3) |
| C <sub>1n</sub> | -0.005( 6) | -0.0011( 77) | -0.009( 8) | 0.010( 7)  |
| N <sub>1n</sub> | -0.059( 6) | -0.0004( 60) | -0.052( 5) | 0.051( 5)  |
| C <sub>2n</sub> | 0.007( 7)  | 0.0033( 66)  | 0.016( 7)  | -0.017( 6) |
| O <sub>1n</sub> | 0.026( 6)  | -0.0020( 61) | 0.016( 6)  | -0.016( 5) |
| H <sub>1n</sub> | 0.240(80)  | -0.2100(720) | -0.059(75) | 0.088(76)  |
| H <sub>2n</sub> | -0.110(70) | 0.1400(770)  | 0.123(72)  | -0.190(71) |

Die Torsionswinkel (Tab.21) stimmen mit den Ebenenergebnissen überein. Wegen der hohen Fehler ist hier jedoch keine Aussage möglich.

Alle 4 Ionen liegen in der trans-Form vor (H-Atome transständig). Unter Verwendung der Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse kann man für die beiden Ionenpaare folgende unterschiedliche elektronische Strukturen formulieren:



Anion 1 und 3



Anion 2 und 4

Die unterschiedlich starke Verteilung der  $\pi$ -Elektronen drückt sich in Ion 2 und 4 in sehr unterschiedlichen C-N-Abständen aus. Die dadurch elektronisch eigenständigere  $\text{CS}_2$ -Gruppe zeigt einen größeren Bindungswinkel (S-C-S) sowie geringere Unterschiede in den C-S-Abständen.

Für beide Ionengruppen gilt, daß die Einführung der Amidgruppierung mit ihrer starken  $\pi$ -Elektronenverteilung zu erheblichen Veränderungen der Dithiocarbamidgruppierung im Vergleich zu den bislang in der Literatur beschriebenen Alkalimetalldithiocarbamaten mit unpolaren oder linearen Stickstoffsubstituenten führt.

Es wurden in Tab. 22 lediglich Alkalimetalldithiocarbamate zum Vergleich aufgeführt, um  $\text{CS}_2$ -Gruppierungen unter vergleichbar geringem Kationeneinfluß diskutieren zu können.

Bei den Strukturen von Kalium(Rubidium)-Dibutyldithiocarbamat fallen die extrem hohen R-Werte von über 10% auf.

WAHLBERG [177],[178] begründet dies mit einem ungeordneten endständigen C-Atom der Butylreste. Wahrscheinlich liegen dort jedoch ähnliche Überstruktureffekte vor wie in der vorliegenden Struktur des Kalium-N-formyldithiocarbamats.

#### IV. Beschreibung der Koordinationssphären der Kaliumionen

Am Beispiel der Kaliumkoordination zeigt sich wieder deutlich das Überstrukturphänomen.

Die Koordinationszahl von jedem der vier nicht äquivalenten Kaliumionen ist 9: jeweils 2 O-Atome und 7 S-Atome umgeben ein Kaliumion unregelmäßig.

Je zwei Kaliumionen (K1 und K4 sowie K2 und K3) bilden zweikernige Koordinationspolyeder, wobei die Kaliumionen durch 2 O-Atome und 2 S-Atome verbrückt sind (Abb. 7 und Abb. 9). Die Lage der Koordinationspolyeder in der Elementarzelle kann aus Abb. 6 entnommen werden.

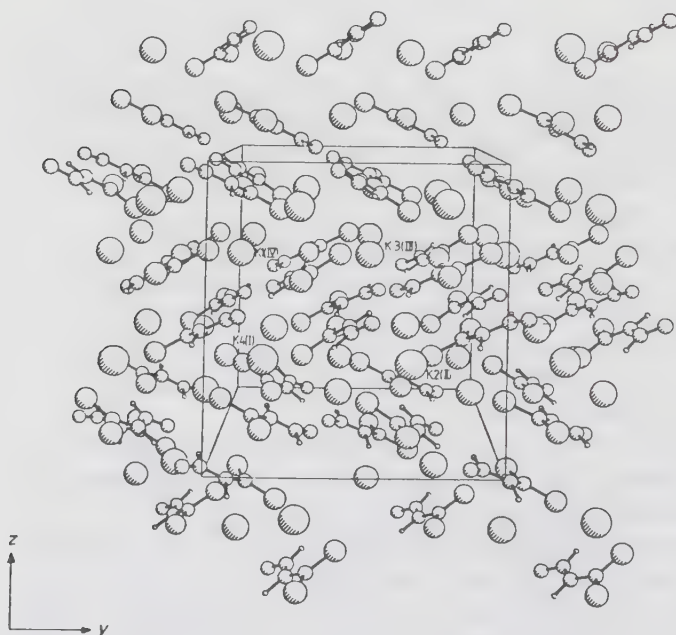


Abb.6:  $K[S_2C-NH-CO-H]$ : Perspektivische Darstellung der Elementarzelle: Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. Symmetriecode siehe Abb.3.

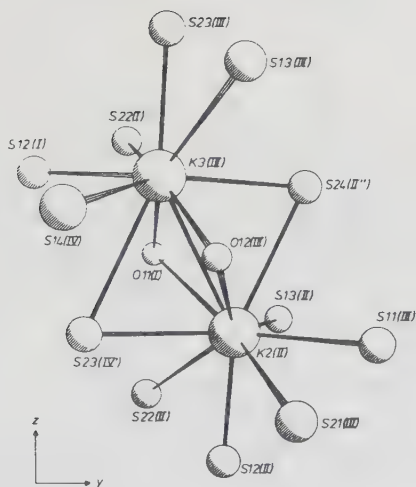


Abb.7:  $\text{K}[\text{S}_2\text{C-NH-CO-H}]$ : Perspektivische Darstellung des zweikernigen  $\text{K}_2$ ,  $\text{K}_3$ -Koordinationspolyeders. Blickrichtung entlang der kristallographischen a-Achse. Symmetriecode siehe Abb. 3.

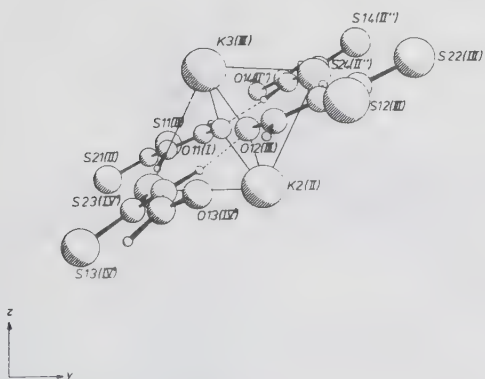


Abb.8:  $\text{K}[\text{S}_2\text{C-NH-CO-H}]$ : Perspektivische Darstellung des Wasserstoffbrückenrings. Blickrichtung entlang der kristallographischen a-Achse. Symmetriecode siehe Abb. 3.

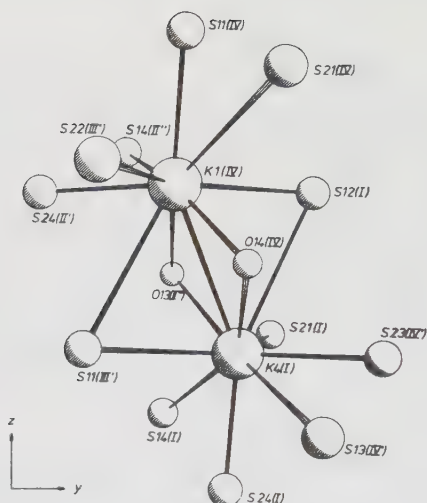


Abb.9:  $\text{K}[\text{S}_2\text{C-NH-CO-H}]$ : Perspektivische Darstellung des zweikernigen K1, K4-Koordinationspolyeders. Blickrichtung entlang der kristallographischen a-Achse. Symmetriecode siehe Abb. 3.

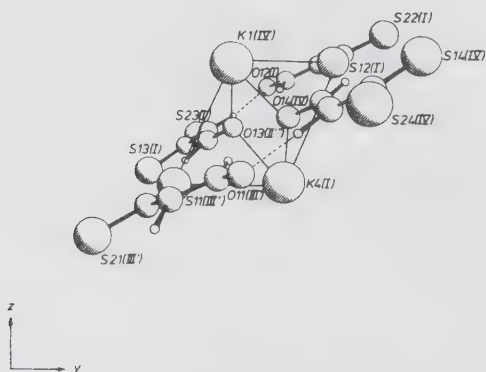


Abb.10:  $\text{K}[\text{S}_2\text{C-NH-CO-H}]$ : Perspektivische Darstellung der Brückenatome des K1, K4-Koordinationspolyeders mit zugehörigen Ionen. Blickrichtung entlang der kristallographischen a-Achse. Symmetriecode siehe Abb. 3.

Die Ringe  und  sind innerhalb der Fehlergrenzen (Tab.24) exakt eben.

Tab.24:  $\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CO}-\text{H}]$ : Beste Ebenen in Kalium-Koordinationspolyedern sowie Abstände Atom-Ebene [in Ångström] mit Standardabweichungen.

- a) Ebene definiert durch:  $\text{K1(IV)}, \text{S12(I)}, \text{S11(III')}, \text{K4(I)}$

Ebenengleichung :  $-0.922x - 0.335y - 0.194z = -6.620$

| Atom               | Abstand       |
|--------------------|---------------|
| $\text{K1(IV)}$    | $-0.0204(6)$  |
| $\text{S12(I)}$    | $0.0190(40)$  |
| $\text{S11(III')}$ | $0.0200(40)$  |
| $\text{K4(I)}$     | $-0.0190(20)$ |

- b) Ebene definiert durch:  $\text{K1(IV)}, \text{O13(I)}, \text{O14(IV)}, \text{K4(I)}$

Ebenengleichung :  $0.561x - 0.772y - 0.300z = -0.437$

| Atom                | Abstand       |
|---------------------|---------------|
| $\text{K1(IV)}$     | $0.0240(14)$  |
| $\text{O13(II''')}$ | $-0.0230(60)$ |
| $\text{O14(IV)}$    | $-0.0240(50)$ |
| $\text{K4(I)}$      | $0.0230(20)$  |

- c) Ebene definiert durch:  $\text{K2(II)}, \text{S24(II'')}, \text{S23(IV')}, \text{K3(III)}$

Ebenengleichung :  $-0.966x - 0.204y - 0.161z = -7.710$

| Atom               | Abstand       |
|--------------------|---------------|
| $\text{K2(II)}$    | $0.0070(20)$  |
| $\text{S24(II'')}$ | $-0.0067(36)$ |
| $\text{S23(IV')}$  | $-0.0068(35)$ |
| $\text{K3(III)}$   | $0.0066(22)$  |

- d) Ebene definiert durch:  $\text{K2(II)}, \text{O11(I)}, \text{O12(III)}, \text{K3(III)}$

Ebenengleichung :  $0.272x - 0.872y - 0.407z = -8.460$

| Atom              | Abstand       |
|-------------------|---------------|
| $\text{K2(II)}$   | $-0.0057(19)$ |
| $\text{O11(I)}$   | $0.0056(51)$  |
| $\text{O12(III)}$ | $0.0057(54)$  |
| $\text{K3(III)}$  | $-0.0057(20)$ |

Weiterhin erweist sich die Anordnung von 4 S-Atomen um die Kaliumionen als quadratisch, wie dies die Winkeln a) bis d) der Tabelle 25 belegen. Die Summe der Bindungswinkel liegt zwischen 364 Grad und 370 Grad (beste Ebenen-Berechnungen liefern Atom-Ebene-Abstände von 0.2-1.0 Å). Ansonsten ist die Koordination unregelmäßig.

Tab.25:  $K[S_2C-NH-CO-H]$ : ausgewählte Winkel in den Kalium-Koordinationspolyedern [in Grad] mit Standardabweichungen.

Koordinationspolyeder K1-K4

|    |                           |            |
|----|---------------------------|------------|
| a) | S11(III')-K1(IV)-S12(I)   | 117.63( 7) |
|    | S11(III')-K4(I)-S12(I)    | 113.04( 8) |
| b) | S12(I)-K1(IV)-S11(IV)     | 90.27( 8)  |
|    | S11(III')-K4(I)-S24(I)    | 90.54( 8)  |
| c) | S11(IV)-K1(IV)-S24(II')   | 95.74( 8)  |
|    | S24(I)-K4(I)-S23(IV')     | 94.66( 8)  |
| d) | S24(II')-K1(IV)-S11(III') | 66.41( 8)  |
|    | S23(IV')-K4(I)-S12(I)     | 67.82( 8)  |
| e) | O14(IV)-K1(IV)-O13(II''') | 79.70(18)  |
|    | O14(IV)-K4(I)-O13(II''')  | 79.50(18)  |

Koordinationspolyeder K3-K2

|    |                            |            |
|----|----------------------------|------------|
| a) | S23(IV')-K3(III)-S24(II'') | 111.84( 8) |
|    | S23(IV')-K2(II)-S24(II'')  | 114.90( 8) |
| b) | S24(II'')-K3(III)-S23(III) | 90.54( 8)  |
|    | S23(IV')-K2(II)-S12(II)    | 89.21( 8)  |
| c) | S23(III)-K3(III)-S12(I)    | 90.44( 9)  |
|    | S12(II)-K2(II)-S11(III)    | 94.66( 9)  |
| d) | S12(I)-K3(III)-S23(IV')    | 71.59( 8)  |
|    | S11(III)-K2(II)-S24(II'')  | 69.97( 8)  |
| e) | O12(III)-K3(III)-O11(I)    | 86.30(19)  |
|    | O12(III)-K2(II)-O11(I)     | 86.40(19)  |

Die große Spanne der Koordinationsabstände Kalium-Schwefel von 3.247-4.293 Å (Tab. 26; Literaturwerte in Tab. 27) zeigt die Überstruktur und die Verwandtschaft von K1 mit K4 und von K2 mit K3.

Die Kalium-Sauerstoff-Abstände liegen mit 2.725-2.828 Å im Bereich der in der Literatur (vergl. Tab. 28) angegebenen Werte.

Tab.26:  $\text{K[S}_2\text{C-NH-CO-H]}$ : Kalium-Koordinationspolyeder; Abstände in den zweikernigen Koordinationspolyedern K1-K4 und K2-K3 [in Ångström] mit Standardabweichungen; die zweikernigen Polyeder sind nebeneinander aufgeführt.

|                   |          |                  |          |
|-------------------|----------|------------------|----------|
| K1(IV)-S12(I)     | 3.506(3) | K4(I)-S11(III')  | 3.549(3) |
| K1(IV)-S11(III')  | 4.146(4) | K4(I)-S12(I)     | 4.293(4) |
| K1(IV)-O14(IV)    | 2.704(6) | K4(I)-O13(II''') | 2.727(7) |
| K1(IV)-O13(II''') | 2.736(6) | K4(I)-O14(IV)    | 2.725(6) |
| K1(IV)-S21(IV)    | 3.768(3) | K4(I)-S14(I)     | 3.535(3) |
| K1(IV)-S11(IV)    | 3.299(4) | K4(I)-S24(I)     | 3.300(4) |
| K1(IV)-S14(II'')  | 3.465(4) | K4(I)-S13(IV')   | 3.451(4) |
| K1(IV)-S22(III')  | 3.544(4) | K4(I)-S21(I)     | 3.633(5) |
| K1(IV)-S24(II')   | 3.266(3) | K4(I)-S23(IV')   | 3.247(3) |
| K3(III)-S24(II'') | 3.439(3) | K2(II)-S23(IV')  | 3.421(3) |
| K3(III)-S23(IV')  | 3.980(4) | K2(II)-S24(II'') | 3.872(4) |
| K3(III)-O12(III)  | 2.744(7) | K2(II)-O11(I)    | 2.762(7) |
| K3(III)-O11(I)    | 2.828(6) | K2(II)-O12(III)  | 2.805(6) |
| K3(III)-S13(III)  | 3.503(3) | K2(II)-S12(II)   | 3.291(4) |
| K3(III)-S23(III)  | 3.980(4) | K2(II)-S22(II)   | 3.908(4) |
| K3(III)-S22(I)    | 3.478(5) | K2(II)-S21(III)  | 3.459(5) |
| K3(III)-S12(I)    | 3.305(3) | K2(II)-S11(III)  | 3.271(3) |
| K3(III)-S14(IV)   | 3.904(5) | K2(II)-S13(II)   | 3.924(5) |

Tab.27: Kalium(di)thiocarbamate: K-S-Abstände [in Ångström]

| Verbindung                  | Lit.  | CN           | d(K-S)      |
|-----------------------------|-------|--------------|-------------|
| $K[S_2C-NBut_2]$            | [178] | 6 (6S)       | 3.19 -3.49  |
| $K_2[S_2C=N-CN] \cdot H_2O$ | [ 84] | 8 (4S.3N.10) | 3.218-3.380 |
| $K[SOC-OCH_3]$              | [105] | 8 (4S.40)    | 3.317-3.674 |

Tab.28: K-O-Abstände [in Ångström] in Verbindungen mit Amid-gruppierungen

| Verbindung                      | Lit.  | CN        | d(K-O)      |
|---------------------------------|-------|-----------|-------------|
| $KJ\ 2(CH_3-CO-NH-CO-CH_3)$     | [143] | 7 (6O.1J) | 2.642-2.730 |
| $K[(NO_2)_2C-CH=CH-CO-NH_2]$    | [ 87] | 8 (8O)    | 2.633       |
| $KH[NH_2-CO-NO-CO-NH_2]_2$      | [118] | 8 (8O)    | 2.663-3.062 |
| $K[NH_2-CO-CH(NO_2)-CO-NH_2]$   | [153] | 7 (7O)    | 2.717-2.913 |
| $K_2[Phthalocyanin] \cdot 4DMF$ | [193] | 8 (4N.4O) | 2.838-2.868 |

Ein weiterer Unterschied zwischen den Kaliumionen K1, K4 und K2, K3 wird aus Abb. 8 und Abb. 10 deutlich. K2 und K3 werden von Sauerstoffatomen (O11, O12) und von Schwefelatomen (S23, S24) verbrückt, die außerdem Wasserstoffbrücken bilden. Das Pseudosymmetriezentrum der K2, K3-Koordinationspolyeder fällt mit dem des 16-gliedrigen Wasserstoffbrückenrings zusammen.

Im Gegensatz dazu werden die Kaliumionen 1 und 4 von Sauerstoffatomen (O13, O14) und von Schwefelatomen (S11, S12) verbrückt, die keine Wasserstoffbrücken bilden.

K1 und K4 verbinden somit die Wasserstoffbrückenringe untereinander.

Durch Pseudosymmetriezentren auf der Mitte der kurzen Abstände K1-K4 (4.184 Å) und K3-K2 (4.062 Å) können die Koordinationspolyeder K1 in K4 und K2 in K3 annähernd überführt werden.

Betrachtet man die Elementarzelle entlang der kristallographischen b-Achse (Abb. 11), so drängt sich die Beschreibung der Struktur als Schichtgitter von Anionen- und Kationen-Schichten auf. Man findet Kalium-Schichten in der bc-Ebene, die aus unregelmäßigen Kalium-Kalium-Zick-Zack-Ketten in Richtung c aufgebaut sind (vgl. Tab. 29).

Die Abstände zwischen den Schichten entsprechen infolge der Überstruktur ungefähr einer halben a-Achsenlänge (Tab. 29).

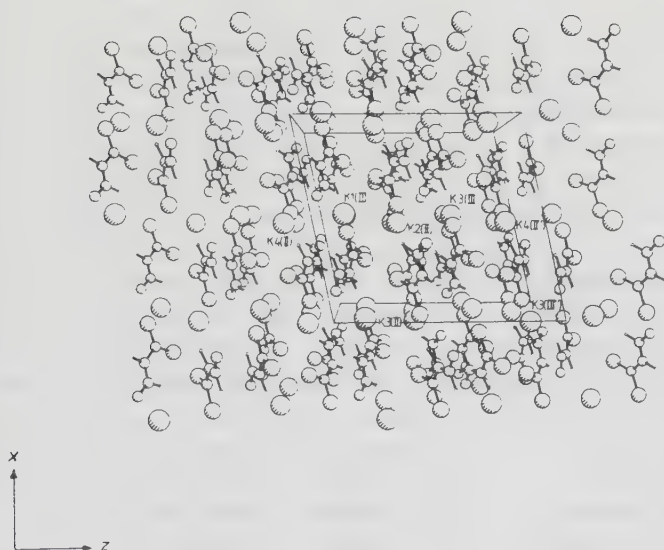


Abb.11:  $\text{K}[\text{S}_2\text{C-NH-CO-H}]$ : Perspektivische Darstellung der Elementarzelle; Blickrichtung entlang der kristallographischen b-Achse. Symmetriecode siehe Abb.3.

Tab.29:  $\text{K}[\text{S}_2\text{C-NH-CO-H}]$ : Kalium-Kalium-Abstände [in Ångström] und Winkel [in Grad] mit Standardabweichungen

a) Kalium-Ketten in Schichten in der bc-Ebene  
 [  $\text{K4(II)}-\text{K1(III)}-\text{K2(II)}-\text{K3(III)}-\text{K4(II'')}$  ]

|                                  |          |
|----------------------------------|----------|
| $\text{K4(II)}-\text{K1(III)}$   | 4.184(2) |
| $\text{K1(III)}-\text{K2(II)}$   | 4.623(3) |
| $\text{K2(II)}-\text{K3(III)}$   | 4.062(3) |
| $\text{K3(III)}-\text{K4(II'')}$ | 4.602(3) |

|                             |           |
|-----------------------------|-----------|
| K4(II)-K1(III)-K2(II)       | 111.84(6) |
| K1(III)-K2(II)-K3(III)      | 157.58(6) |
| K2(II)-K3(III)-K4(II'')     | 107.18(6) |
| K3(III)-K4(II'')-K1(III''') | 153.66(5) |

b) Abstände in den Schichten zwischen den Ketten

|                  |          |
|------------------|----------|
| K3(IV')-K2(II)   | 4.702(3) |
| K4(I)-K3(III)    | 6.085(3) |
| K1(III)-K4(I)    | 4.599(2) |
| K1(IV)-K2(II''') | 6.026(3) |

c) Abstände zwischen den Schichten

|                    |          |
|--------------------|----------|
| K4(II'')-K2(III'') | 6.556(7) |
| K1(III)-K3(II)     | 6.526(6) |

Tab.30: Kalium-Kalium-Abstände [in Ångström]

| Verbindung                                                     | Lit.  | d(K-S)      |
|----------------------------------------------------------------|-------|-------------|
| K[S <sub>2</sub> C-NBut <sub>2</sub> ]                         | [178] | 3.87 -4.87  |
| K <sub>2</sub> [SOC-NH-NH <sub>2</sub> ]                       | [125] | 3.557;4.219 |
| KH[NH <sub>2</sub> -CO(NO)CO-NH <sub>2</sub> ]                 | [118] | 3.868       |
| KJ•2(CH <sub>3</sub> -CO-NH-CO-CH <sub>3</sub> )               | [143] | 4.274;4.258 |
| K[(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C-CH=CH-CO-NH <sub>2</sub> ] | [ 87] | 3.90        |

Anhand des Kalium-N-formyl-dithiocarbamats ist eine detaillierte Untersuchung des Überstrukturphänomens möglich.

Die Ursache der Überstruktur liegt im wesentlichen im Zusammenschluß von vier Anionen über Wasserstoffbrücken zu einem 16-gliedrigen Ringsystem.

Die zur Ausbildung schwacher Bindungen nötigen Lageveränderungen führen somit zu einer Erniedrigung der Symmetrie von P2<sub>1</sub>/c nach Cc. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse lieferten ferner eine Erklärung für die Bandenaufspaltungen im IR-Spektrum von Kalium-N-formyldithiocarbamat (vgl. dazu die Diskussion der IR-Spektren von N-Formyldithiocarbamaten in Kap. 2.1.5.; S. 23).

## 2.2. Die N-Formyldithiocarbamidsäure

### 2.2.1. Darstellung und Eigenschaften



Unter Argon werden zu einer gerührten Suspension von 2 g (13 mmol)  $\text{K[S}_2\text{C-NH-CO-H]}$  in 100 ml absolutem Ether 10 ml einer 1.6 molaren etherischen HCl-Lösung (16 mmol) bei  $-15^\circ\text{C}$  langsam zugetropft. Nach 1 h Rühren bei  $-15^\circ\text{C}$  saugt man die kalte Lösung unter Argon zur Entfernung des ausgefallenen KCl ab und entfernt den Ether nach Überführung der gelben Lösung in eine Tauchfritte bei  $0^\circ\text{C}$  im Ölpumpenvakuum bis die Säure zu kristallisieren beginnt. Durch Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  kristallisiert die Säure aus. Restliches Lösungsmittel wird durch die Glasfritte abgesaugt und die Säure mehrmals mit Petroleumbenzin (Siedebereich bis  $40^\circ\text{C}$ ) gewaschen.

Man erhält ein gelbes Pulver, das im Ölpumpenvakuum von anhaftenden Lösungsmittelresten befreit wird. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Elementaranalyse: C: gef.20.16 (ber.19.82)

H: gef. 2.51 (ber. 2.48)

N: gef.11.71 (ber.11.56)

S: gef.52.81 (ber.53.00)

Dichte:  $d_4^{20} = 1.479 \text{ g/cm}^3$  (Schwebemethode, Cyclohexan/ $\text{CCl}_4$ )

Schmelzpunkt:  $66-67^\circ\text{C}$

Die hellgelbe N-Formyldithiocarbamidsäure zersetzt sich bei Zimmertemperatur innerhalb weniger Stunden. Über längere Zeit haltbar ist sie nur bei  $-78^\circ\text{C}$ .

Sie löst sich in fast allen polaren organischen Lösungsmitteln und in Wasser gut. In protischen Lösungsmitteln treten Zersetzungen auf. Unlöslich ist sie in Petroleumbenzin, Cyclohexan,  $\text{CCl}_4$  und anderen unpolaren organischen Lösungsmitteln.

Thermogravimetrie

Aufheizrate  $5^\circ/\text{min}$ ,  $20-200^\circ\text{C}$ . Einwaage 5.8 mg (Abb.D.1.4.: S. 236).

| Zerfallsreaktion                                                             | $\Delta m(\text{gef.})$ | $\Delta m(\text{ber.})$ | $T[^\circ\text{C}]$ |
|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------|
| $\text{HCO-NH-CS-SH} \longrightarrow \text{HCO-NH}_2 + \text{CS}_2 \uparrow$ | 62.0 %                  | 62.7 %                  | $66-80$             |
| $\text{HCO-NH}_2 \uparrow$                                                   | 38.0 %                  | 37.3 %                  | $80-174$            |

## 2.2.2. IR-Spektren

Tab.31: HCO-NH-CS-SH und HCO-ND-CS-SD<sup>x)</sup>: Infrarotspektren und mögliche Zuordnung der Banden. L = Leiz III 6 (4000-530 1/cm). B = Beckmann IR 4220 (4000-250 1/cm).  
Abb. A.1.9.: S. 199.

| HCO-NH-CS-SH<br>[1/cm](B.L) | HCO-ND-CS-SD<br>[1/cm](L) | $\Delta$ H-D | mögliche Zuordnung          |
|-----------------------------|---------------------------|--------------|-----------------------------|
| 3180m                       | 2250m                     | 930          | } $\nu$ (N-H(D))            |
| 3090m                       | 2210m                     | 880          |                             |
| 2919m                       |                           |              |                             |
| 2850m.sh                    |                           |              | $\nu$ (C-H)                 |
| 2473m                       | 1790w                     | 683          | $\nu$ (S-H(D))              |
| 1700s                       | 1695s                     |              | $\nu$ (C=O)                 |
| 1510m                       | 1370m                     | 140 ?        | } $\nu$ (CN), $\delta$ (NH) |
| 1475mw.br                   | 1250m                     | 225 ?        |                             |
| 1400w                       |                           |              |                             |
| 1350mw                      |                           |              |                             |
| 1295s                       | 940m                      | 355 ?        | $\delta$ (NH), $\nu$ (CN)   |
|                             | 1300s                     |              | } $\nu$ (CS), $\nu$ (CN)    |
| 1214s                       | 1205s ?                   |              |                             |
|                             | 1105s                     |              |                             |
| 988s                        | 980m                      |              | $\nu$ (C=S), $\nu$ (C-S)    |
| 928w.br                     | 660m                      | 268          | $\delta$ (CSH(D))           |
| 835w.br                     | 630w.br                   | 205          | $\gamma$ (N-H(D))           |
| 753m                        | 730m                      | 23           | $\delta$ (NCO)              |
| 513w                        |                           |              |                             |
| 488w                        |                           |              |                             |
| 420w                        |                           |              |                             |

x) Darstellung: Man löst 100 mg  $\text{K}[\text{S}_2\text{C-NH-CO-H}]$  in  $\text{D}_2\text{O}$ . Überschichtet mit absolutem Ether und extrahiert bei  $0^\circ\text{C}$  die freie Säure nach Zugabe von  $\text{DCl}$ -Lösung in  $\text{D}_2\text{O}$  in die etherische Phase. Diese wird abgetrennt mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und der Ether im Ölpumpenvakuum bei  $0^\circ\text{C}$  abgesaugt.

Die Zuordnung der Banden (Tab.31, Abb.A.1.9.: S. 199) erfolgt in Anlehnung an die Diskussion der IR-Spektren von (Thio-)formyldi-thiocarbamaten (s. Kap.6.2.: S. 170) und durch Vergleich der Banden nach H-D-Austausch.

Wie in den Salzen sind die  $\nu(\text{N-H})$ -Schwingungen zu niedrigen Wellenzahlen verschoben. Die Carbonylbande bei  $1700 \text{ 1/cm}$  und die Bande bei  $1214 \text{ 1/cm}$  sind stark verbreitert.

Zusätzlich treten charakteristische SH-Schwingungen auf:

$\nu(\text{S-H})$ :  $2473 \text{ 1/cm}$  (nach Deuterierung:  $1790 \text{ 1/cm}$ )

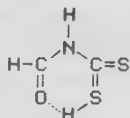
Erwartungsbereich:  $2610\text{--}2310 \text{ 1/cm}$  [70.72]

$\delta(\text{CSH})$ :  $928 \text{ 1/cm}$  (nach Deuterierung:  $660 \text{ 1/cm}$ )

Erwartungsbereich:  $945\text{--}870 \text{ 1/cm}$  [70.72]

Die Verschiebung der  $\nu(\text{NH})$  und  $\nu(\text{SH})$ -Schwingungen zu niedrigen Wellenzahlen deutet auf ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindungen hin ( $\text{N-H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{N-H}\cdots\text{S}$ ,  $\text{S-H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{S-H}\cdots\text{S}$ ).

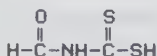
Neben einer Vielzahl von intermolekularen Wasserstoffbrücken ist im vorliegenden Fall auch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke möglich:



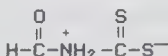
Dazu müßte das Molekül in der cis-Form (C-H- und N-H-Atome cis-ständig) vorliegen. In der Kristallstruktur des Kaliumsalzes der N-Formyldithiocarbaminsäure liegen die Anionen nur in der trans-Form vor (s. Kap. 2.1.9.; S.32).

In Lösung konnte bei  $200 \text{ K}$  NMR-spektroskopisch ein Hinweis auf das Vorliegen von Rotationsisomeren gefunden werden (s. Kap. 2.2.3.; S. 58).

Die C=O-Valenzschwingung ist ähnlich wie bei den Ester ( $\Delta = 30\text{--}40 \text{ 1/cm}$ ) im Vergleich zu den Salzen ( $\text{C=O} = 1665 \text{ 1/cm}$ ) um  $27\text{--}30 \text{ 1/cm}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben. Somit kommt für die freie Säure nur die unpolare SH-Form A in Frage.



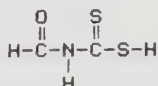
A



B

### 2.2.3. NMR-Spektren

Tab.32: HCO-NH-CS-SH:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, chemisch Verschiebungen [in ppm], Kopplungskonstanten  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$  [in Hz], 5 %ige Lösungen in Aceton- $\text{d}_6$  (= 2.04 ppm). Die relativen Intensitäten bezogen auf das Formylproton sind in Klammern angegeben. Abb. B.1.1.6.u.7.: S. 213.



| T[K] | $\delta(\text{C-H})$                                   | $^3J$       | $\delta(\text{N-H})$  | $^3J$       | $\delta(\text{S-H})$             |
|------|--------------------------------------------------------|-------------|-----------------------|-------------|----------------------------------|
| 200  | 9.42Du<br>9.39Du                                       | 9.0<br>10.4 | 12.01Du<br>12.35Du.br | 8.9<br>10.5 | 7.95Si<br>7.19Si.br<br>6.55Si.br |
|      | (1.0)                                                  |             | (0.9)                 |             | (0.9)                            |
| 270  | 9.11Du.br<br>+D <sub>2</sub> O <sup>x)</sup> 9.12Si.br | 5.6         | 11.82Si.br            |             | 6.37Si<br>(1.3)                  |
|      | (1.0)                                                  |             | (0.9)                 |             |                                  |
| 305  | 9.10Du.br                                              | 4.8         | 11.70Si.br            |             | 4.92Si.br                        |
|      | x) $\delta(\text{H}_2\text{O})$ : 4.75 ppm             |             |                       |             |                                  |

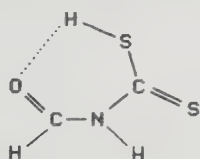
$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von H-CO-NH-CS-SH (T = 200 K, 20 %ige Lösung in Aceton- $\text{d}_6$  (= 29.8 ppm). Abb.B.1.2.4.: S. 217):

$\delta(^{13}\text{CO})$ : 162.0 ppm, 163.7 ppm       $\delta(^{13}\text{CS}_2)$ : 204.0 ppm

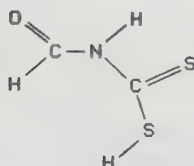
Da die freie N-Formyldithiocarbamidsäure in Lösung nicht stabil ist, wurden die NMR-Spektren bei 200 und 270 K aufgenommen. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bei 305 K sind bereits deutlich Zersetzungssignale zu erkennen. Die entsprechenden Signale sind in Tab. 32 weggelassen. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Vergleich mit denen der Salze und der Ester.

Für das Proton einer -CS-SH-Gruppe wird in der Literatur [70,72, 85] ein Erwartungsbereich von 5.6-6.2 ppm angegeben. Die starke Tieffeldverschiebung wird durch Anisotropieeffekte der  $\text{CS}_2$ -Gruppe und durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken [80] verursacht. Aus den Integrationsverhältnissen und dem H-D-Austauschexperiment konnte eindeutig nachgewiesen werden, daß die Signale zwischen 4.9 (305 K) und 7.95 (200 K) einem S-H-Proton zugeordnet werden können. Die Aufspaltung in 3 Signale bei 200 K deutet auf unterschiedliche Brücken hin (möglich sind  $\text{S-H}\cdots\text{S-}$  und  $\text{S-H}\cdots\text{O-}$ Brücken). Zudem spalten die C-H- und N-H-Signale ebenfalls bei 200 K auf. Denkbar wäre analog den Amiden ein Einfrieren von cis-trans-Isomeren bei tiefer Temperatur.

In Einklang damit stehen die breiten N-H- und C-H-Resonanzen bei 270 K.



cis (Z)



trans (E)

Das Auftreten eines zweiten Signals für das  $^{13}\text{C}=\text{O}$ -Kohlenstoffatom bei 200 K, das jedoch im Gegensatz zum Formylproton tieffeldverschoben ist, läßt schließen, daß für die Verschiebung des Formylprotons hauptsächlich Nachbargruppeneffekte (durch die  $\text{CS}_2\text{H}$ -Gruppe) eine Rolle spielen.

Beim N-Methylformamid [43] (s. Tab 116) ist das  $^{13}\text{C}=\text{O}$ -Signal des überwiegend vorliegenden Z-Isomeren hochfeldverschoben. Wegen der komplizierten Verhältnisse im vorliegenden Molekül soll eine Signalzuordnung zu cis- und trans-Formen nicht erfolgen.

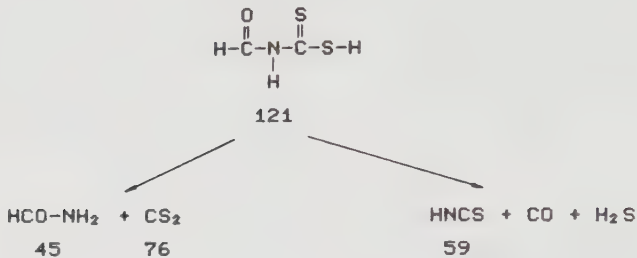
Der N- $^{13}\text{CS}_2$ -Kohlenstoff der Säure ist gegenüber den Salzen stark hochfeldverschoben und liegt im Bereich des Resonanzsignals des Methylesters (202.1 ppm), ein weiterer Beweis für die S-H-Form A (s. Kap.2.2.3.; S. 57).

#### 2.2.4. Massenspektrum

Tab.33:  $\text{HCO-NH-CS-SH}$ : Massenspektrum und zugeordnete Fragmente.  
T = 20°C.

| m/e | Hr[%] | Zuordnung                              | m/e | Hr[%] | Zuordnung                   |
|-----|-------|----------------------------------------|-----|-------|-----------------------------|
| 123 | 4.0   | $\text{HCONHCS}_2\text{H}^+$ (34S)     | 62  | 6.5   | $\text{HCOS}^+$             |
| 122 | 2.3   | $\text{HCONHCS}_2\text{H}^+$ (13C+34S) | 61  | 10.7  | $\text{HCOS}^+ - 1\text{H}$ |
| 121 | 44.7  | $\text{HCONHCS}_2\text{H}^+$ (32S)     | 60  | 69.1  | $\text{COS}^+$              |
| 93  | 6.4   | $\text{NH}_2\text{CS}_2\text{H}^+$     | 59  | 100.0 | $\text{HNCS}^+$             |
| 88  | 8.5   | $\text{HCONHCS}^+$                     | 58  | 21.3  | $\text{HNCS}^+$             |
| 78  | 13.1  | $\text{CS}_2^+ + 2\text{H}$            | 45  | 44.7  | $\text{HCONH}_2^+$          |
| 77  | 10.9  | $\text{CS}_2^+ + 1\text{H}$            |     |       |                             |
| 76  | 98.4  | $\text{CS}_2^+$                        |     |       |                             |
| 64  | 4.2   | $\text{S}_2^+$                         |     |       |                             |

# mögliches Zerfallsschema



## 2.2.5. Elektronenanregungsspektrum

Tab.34: HCO-NH-CS-SH: Elektronenanregungsspektrum und Verdünnungsreihe in H<sub>2</sub>O bei 25°C. Abb.12.

| c[mol/l]              | E(204 nm) | E(267.5 nm) | E(331 nm) |
|-----------------------|-----------|-------------|-----------|
| 6.48 10 <sup>-5</sup> | 0.467     | 0.900       | 0.623     |
| 6.73 10 <sup>-5</sup> | 0.522     | 0.938       | 0.654     |
| 8.33 10 <sup>-5</sup> | 0.659     | 1.290       | 0.906     |
| 1.01 10 <sup>-5</sup> | 0.770     | 1.494       | 1.040     |
| ε[l/mol·cm]           |           | 16000       | 11800     |

428 nm: ε = 45.9 l/mol·cm (c̄ = 0.028 mol/l)

Die Spektren der N-Formyldithiocarbamidsäure zeigen 4 Absorptionsmaxima (s. Tab. 34). Zur Zuordnung siehe Kap. 6.4.; S. 183. Da die Bande bei 204 nm nicht vollständig aufgenommen werden konnte, wurde auf eine Auswertung verzichtet.

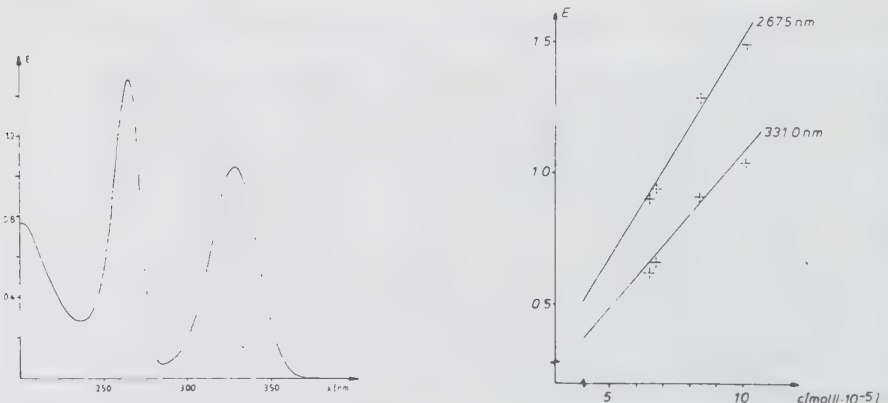
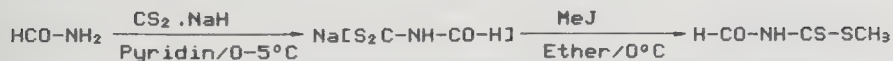


Abb.12: H-CO-NH-CS-SH: Elektronenanregungsspektrum und Verdünnungsreihe.

## 2.3. Ester der N-Formyldithiocarbamidsäure

### 2.3.1. Darstellung und Eigenschaften

#### I. $\text{H-CO-NH-CS-S-CH}_3$



Zu dem nach 2.1.1.1.I. aus 7.6 g (0.17 mol) Formamid, 7.6 g (0.1 mol)  $\text{CS}_2$  und 1 g (0.033 mol) NaH erhaltenen öligen Rohprodukt an  $\text{Na[S}_2\text{C-NH-CO-H]}$  gibt man 150 ml Ether und tropft bei  $0^\circ\text{C}$  unter kräftigem Rühren 7.6 g (0.05 mol) Methyljodid zu der Suspension. Nach 12 h Rühren bei Zimmertemperatur schüttelt man die gelbe etherische Lösung mehrmals mit 50 ml Wasser aus, um überschüssiges Formamid und entstandenes NaJ abzutrennen. Nach Trocknung der Etherphase mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird der Ether am Rotavapor abdestilliert. Das ölige, teils kristalline Rohprodukt fällt nach Umkristallisation aus siedendem Cyclohexan in Form blaßgelber Nadeln an.

Ausbeute: 1.4 g (0.01 mol) blaßgelbe Nadeln = 32 % der Theorie bezogen auf NaH.

Elementaranalyse: C: gef. 27.05 (ber. 26.65)

H: gef. 3.73 (ber. 3.74)

N: gef. 10.36 (ber. 10.41)

S: gef. 47.83 (ber. 47.50)

#### II. $\text{H-CO-NH-CS-S-C}_2\text{H}_5$



Zu einer Suspension von 2 g  $\text{K[S}_2\text{C-NH-CO-H]}$  in 100 ml absolutem Ether und 50 ml absolutem Ethanol gibt man 3.3 g  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ .

Nach 24 h Rühren bei Zimmertemperatur wird vom entstandenen KJ filtriert und das Lösungsmittel am Rotavapor bei  $20^\circ\text{C}$  abdestilliert.

Man erhält hellgelbe Kristalle, die nach Umkristallisation aus Cyclohexan in Form langer Nadeln anfallen.

Ausbeute: 1.5 g (0.01 mol) blaßgelbe Nadeln = 77 % der Theorie bezogen auf  $\text{K[S}_2\text{C-NH-CO-H]}$ .

Elementaranalyse: C: gef. 32.16 (ber. 32.19)

H: gef. 4.66 (ber. 4.69)

N: gef. 9.19 (ber. 9.39)

S: gef. 42.91 (ber. 43.04)

### Dichten:

(pyknometrisch, Petroleumbenzin 100-140°C)

H-CO-NH-CS-S-CH<sub>3</sub> :  $d_4^{20} = 1.287(2) \text{ g/cm}^3$

H-CO-NH-CS-S-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> :  $d_4^{20} = 1.292(2) \text{ g/cm}^3$

### Schmelzpunkte:

(Heiztischmikroskop, keine Thermometerkorrektur)

HCO-NH-CS-S-CH<sub>3</sub> : 112.5-113.0°C

HCO-NH-CS-S-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> : 77-81°C

Die beiden blaßgelben, gut kristallisierenden Ester sind bei Zimmertemperatur längere Zeit unzersetzt haltbar.

Sie lösen sich gut in polaren, weniger gut in unpolaren organischen Lösungsmitteln wie Cyclohexan und CCl<sub>4</sub>.

Unlöslich sind sie in Petroleumbenzin und Wasser.

### 2.3.2. IR-Spektren

Tab.35: H-CO-NH-CS-SR mit R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: Infrarotspektren und mögliche Zuordnung der Banden. J = Jasco IRA-2 (4000-400 1/cm), B = Beckmann IR 4220 (4000-250 1/cm).

Abb. A.1.10. u. 11.: S. 199.

| HCO-NH-CS-SCH <sub>3</sub><br>[1/cm](B) | H-CO-NH-CS-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub><br>[1/cm](J) | mögliche Zuordnung                         |
|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 3200m                                   | 3180w                                                  | } ν(N-H)                                   |
| 3120m                                   | 3095m                                                  |                                            |
| 2960m                                   | 2929s                                                  | νs, as(CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ) |
| 2860m                                   | 2860m                                                  | ν(C-H)                                     |
| 1695vs                                  | 1700vs                                                 | ν(C=O)                                     |
| 1500w                                   | 1510m                                                  | ν(CN), δ(NH)                               |
|                                         | 1448w                                                  |                                            |
| 1415w                                   | 1420w                                                  | vas(CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )    |
|                                         | 1384w                                                  | δ(NH), ν(CN)                               |
| 1364m                                   | 1363w                                                  |                                            |
| 1324w                                   |                                                        | δs(CH <sub>3</sub> )                       |
| 1266s                                   | 1253s                                                  | ω(CH <sub>2</sub> ) } ν(CS), ν(CN)         |
|                                         | 1249m                                                  |                                            |
| 1210vs                                  | 1219vs                                                 |                                            |

Tab.35: Fortsetzung

| HCO-NH-CS-SCH <sub>3</sub><br>[1/cm](B) | H-CO-NH-CS-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub><br>[1/cm](J) | mögliche Zu-<br>ordnung                             |
|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 1034w                                   | 1030w                                                  |                                                     |
| 985s                                    | 978s                                                   | $\nu(\text{C}=\text{S})$ , $\nu(\text{C}-\text{S})$ |
| 975ms.sh<br>964ms                       |                                                        | $\rho(\text{SCH}_3)$                                |
| 800m                                    | 815m                                                   | $\gamma(\text{N}-\text{H})$                         |
| 770s                                    | 767m                                                   | $\delta(\text{NCO})$                                |
| 720w                                    | 693w                                                   | $\nu(\text{S}-\text{CH}_3)$                         |
| 515m<br>430m                            | 517w<br>447m                                           |                                                     |

Die Zuordnung der Banden (Tab.35) erfolgt versuchsweise gemäß der zusammenfassenden Diskussion von (Thio-)formyldithiocarbamaten (s. Kap. 6.2.: S. 170). Die von der -SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Gruppe herrührenden Schwingungen wurden durch Literaturvergleich ermittelt [27.65.67. 73.81]. Gegenüber den Salzen sind folgende Absorptionen zu höheren Wellenzahlen verschoben:  $\nu(\text{C}=\text{O})$  und  $\nu(\text{CN})$ ,  $\delta(\text{NH})$ . Dies deutet auf einen stärkeren Doppelbindungsanteil in der Carbonylgruppe und in der N-CS-SR-Gruppe hin.

Interessant ist das Zusammenrutschen der starken Absorptionen zwischen 1300 und 1100 1/cm. In den Salzen beträgt der Abstand dieser Banden ungefähr 100 1/cm, in den Estern 20-50 1/cm.

Somit ist für die Ester zu erwarten, daß der Doppelbindungscharakter der beiden C-N-Bindungen ungefähr gleich ist (unter der Annahme, daß die beschriebenen Absorptionen hauptsächlich durch  $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen verursacht werden).

### 2.3.3. NMR-Spektren

Tab.36: H-CO-NH-CS-SR mit R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren; chemische Verschiebungen [in ppm]; Kopplungskonstanten <sup>3</sup>J(1H-1H) [in Hz], 5 %ige Lösungen in Aceton-d<sub>6</sub> (= 2.04 ppm) und CDCl<sub>3</sub> (= 7.24 ppm), T = 305 K. Die relativen Intensitäten bezogen auf das Formylproton sind in Klammern angegeben.

Abb. B.1.1.8.u.9.: S. 214.

| R                             | Lösungs-<br>mittel               | δ(H-CO)            | δ(NH)              | δ(CH <sub>2</sub> ) | <sup>3</sup> J | δ(CH <sub>3</sub> ) | <sup>3</sup> J |
|-------------------------------|----------------------------------|--------------------|--------------------|---------------------|----------------|---------------------|----------------|
| CH <sub>3</sub>               | CDCl <sub>3</sub>                | 9.38Si.br<br>(1.0) | 9.80Si.fl<br>(1.0) |                     |                | 2.68Si<br>(3.0)     |                |
| CH <sub>3</sub>               | Aceton-d <sub>6</sub>            | 9.33Si<br>(1.0)    | 11.4Si.fl<br>(0.9) |                     |                | 2.66Si<br>(3.0)     |                |
| CH <sub>3</sub>               | + D <sub>2</sub> O <sup>x)</sup> | 9.33Si             |                    |                     |                | 2.66Si              |                |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | CDCl <sub>3</sub>                | 9.39Si<br>(1.0)    | 9.80Si.fl<br>(1.0) | 3.28Qu<br>(2.2)     | 7.4            | 1.35Tr<br>(3.2)     | 7.4            |

x) δ(H<sub>2</sub>O) = 3.44 ppm

Tab.37: H-CO-NH-CS-SR mit R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, chemische Verschiebungen [in ppm], 20 %ige Lösungen in CDCl<sub>3</sub> (= 77.0 ppm), T = 305 K. Abb. B.1.2.5. u. 6.: S. 217.

| R                             | δ(13C=O) | δ(N-13CS <sub>2</sub> ) | δ(13CH <sub>2</sub> ) | δ(13CH <sub>3</sub> ) |
|-------------------------------|----------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|
| CH <sub>3</sub>               | 161.5    | 202.1                   |                       | 18.5                  |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 162.0    | 201.6                   | 30.2                  | 13.1                  |

Bezüglich der Zuordnung der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signale siehe Kap. 6.3.: S. 178. Da bei den Estern keine Kopplungen zwischen N-H- und C-H-Signalen beobachtet werden konnten (die C-H-Signale sind breit, die N-H-Signale flach, ist auf das Vorliegen starker O...H-N-Brücken zu schließen. (vergl. Kap. 3.1.6.: S. 80).

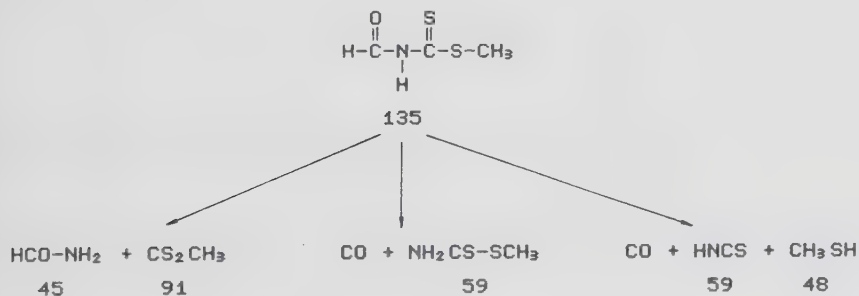
In Übereinstimmung mit den IR-Spektren ist für die Ester eine stärkere Delokalisierung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs über das gesamte Molekül anzunehmen als bei den Salzen.

## 2.3.4. Massenspektren

Tab.38: H-CO-NH-CS-SCH<sub>3</sub> : Massenspektrum und zugeordnete Fragmente.  
T = 20°C.

| m/e | Hr[%] | Zuordnung                                                    | m/e | Hr[%] | Zuordnung                                          |
|-----|-------|--------------------------------------------------------------|-----|-------|----------------------------------------------------|
| 137 | 4.3   | HCONHCS <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> (34S)      | 64  | 19.2  | S <sub>2</sub> <sup>+</sup>                        |
| 136 | 1.6   | HCONHCS <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> (13C+34S)  | 62  | 11.9  | HCOSH <sup>+</sup>                                 |
| 135 | 40.9  | HCONHCS <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> (32S)      | 60  | 100.0 | H <sub>2</sub> NCS <sup>+</sup>                    |
| 107 | 17.3  | NH <sub>2</sub> CS <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 59  | 62.3  | HNCS <sup>+</sup>                                  |
| 91  | 12.5  | CS <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>                 | 58  | 17.5  | NCS <sup>+</sup>                                   |
| 88  | 13.0  | HCONHCS <sup>+</sup>                                         | 48  | 64.7  | HSCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>                     |
| 79  | 17.0  | S <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>                  | 47  | 66.7  | SCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>                      |
| 77  | 7.4   | CS <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 1H                            | 45  | 65.0  | HCONH <sub>2</sub> <sup>+</sup> . HCS <sup>+</sup> |
| 76  | 24.3  | CS <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                 | 44  | 24.9  | CS <sup>+</sup>                                    |
| 74  | 30.4  | NHCSCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>                             |     |       |                                                    |

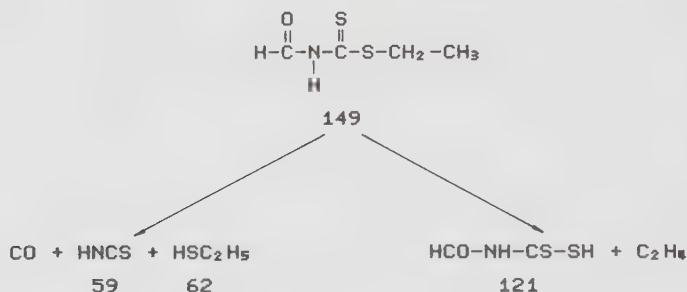
mögliches Zerfallsschema



Tab.25: H-CO-NH-CS-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: Massenspektrum und zugeordnete Fragmente.  
T = 20°C.

| m/e | Hr[%] | Zuordnung                                                      | m/e | Hr[%] | Zuordnung                                         |
|-----|-------|----------------------------------------------------------------|-----|-------|---------------------------------------------------|
| 151 | 4.3   | HCONHCS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + (34S)     | 62  | 80.0  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH <sup>+</sup>     |
| 150 | 2.2   | HCONHCS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + (13C+34S) | 61  | 18.9  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S <sup>+</sup>      |
| 149 | 51.4  | HCONHCS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + (32S)     | 60  | 64.9  | H <sub>2</sub> NCS <sup>+</sup>                   |
| 121 | 38.9  | HCONHCS <sub>2</sub> H <sup>+</sup>                            | 59  | 100.0 | HNCS <sup>+</sup>                                 |
| 93  | 9.7   | NH <sub>2</sub> CS <sub>2</sub> H <sup>+</sup>                 | 58  | 19.5  | HNCS <sup>+</sup>                                 |
| 89  | 4.3   | HCONHCSH <sup>+</sup>                                          | 47  | 63.2  | SCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>                     |
| 87  | 6.5   | CHONCS <sup>+</sup>                                            | 46  | 21.6  | SCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>                     |
| 78  | 4.3   | CS <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 2H                              | 45  | 19.5  | HCONH <sub>2</sub> <sup>+</sup> .CSH <sup>+</sup> |
| 77  | 6.5   | CS <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 1H                              | 44  | 20.5  | CS <sup>+</sup>                                   |
| 76  | 27.6  | CS <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                   |     |       |                                                   |

mögliches Zerfallsschema



Die Bildung der freien Dithiocarbamidsäure (m/e = 121) beim Zerfall des Ethylesters läßt sich über eine McLafferty-Umlagerung erklären [104,114].

### 2.3.5. Elektronenanregungsspektren

Tab.40: H-CO-NH-CS-SCH<sub>3</sub>: Verdünnungsreihe und Elektronenanregungsspektrum in Diethylether bei 25°C. Abb.13.

| c[mol/l]                                    | E(213 nm) | E(261 nm) | E(300 nm) |
|---------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 3.21 10 <sup>-5</sup>                       | 0.214     | 0.578     | 0.308     |
| 3.86 10 <sup>-5</sup>                       | 0.265     | 0.688     | 0.366     |
| 5.14 10 <sup>-5</sup>                       | 0.340     | 0.965     | 0.523     |
| 5.78 10 <sup>-5</sup>                       | 0.400     | 1.038     | 0.558     |
| ε [l/mol·cm]                                | 7000      | 18600     | 10200     |
| 404 nm: ε = 31.6 l/mol·cm (c = 0.019 mol/l) |           |           |           |

Die Spektren der beiden Ester zeigen 4 Absorptionsmaxima (s. Tab. 40). Zur Zuordnung siehe Kap. 6.4.

H-CO-NH-CS-SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Diethylether, 25°C, c = 2.39 10<sup>-5</sup> mol/l bzw. 0.022 mol (406 nm)):

|              | 213 nm | 261 nm | 302 nm | 406 nm |
|--------------|--------|--------|--------|--------|
| ε [l/mol·cm] | 5700   | 19600  | 9800   | 35.9   |

Erwartungsgemäß unterscheiden sich die UV-Spektren der beiden Ester kaum.

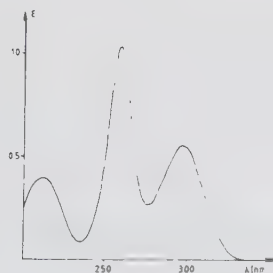
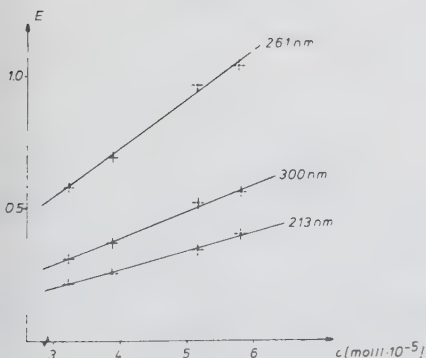
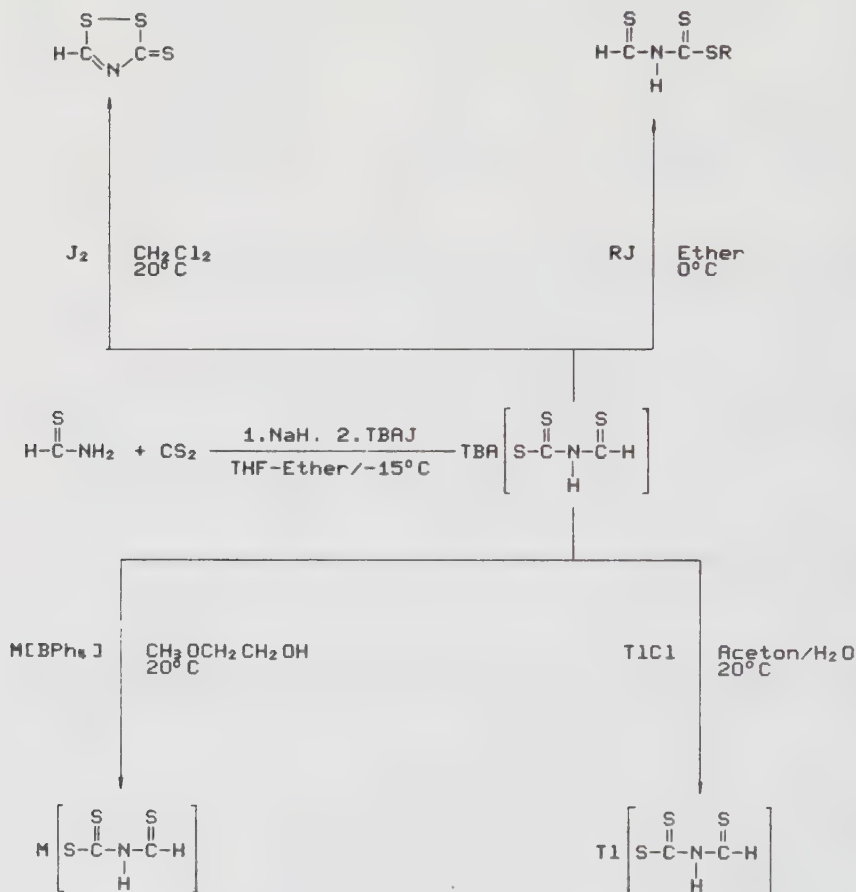


Abb.13: H-CO-NH-CS-CH<sub>3</sub>: Elektronenanregungsspektrum und Verdünnungsreihe.

### 3. Die N-Thioformylldithiocarbaminsäure und ihre Derivate

#### N-Thioformylldithiocarbamate - Synthesewege



M = Na ( $\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ), K, Rb, Cs, Ba/2 ( $\cdot 3\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ),  $\text{NH}_3$

R =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$

Ph =  $\text{C}_6\text{H}_5$

TBA =  $\text{N}(\text{n-C}_6\text{H}_5)_3$

### 3.1. Salze der N-Thioformyldithiocarbamidsäure

#### 3.1.1. Darstellung

##### 3.1.1.1. Darstellung von Thioformamid

Folgende Verfahren zur Thioformamidsynthese sind bislang bekannt:

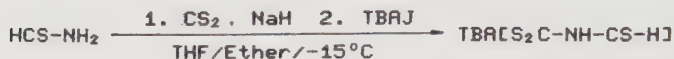
| Reaktion                                                                                                                | Umsatz [%] | Literatur                     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|-------------------------------|
| $\text{HCN} + \text{H}_2\text{S} \xrightarrow[\text{i-Propanol}]{\text{Kataly.} \Delta \cdot \text{P}} \text{HCS-NH}_2$ | 76-100     | [11.165]                      |
| $\text{HCN} + \text{H}_2\text{S} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{OH/NH}_3]{10 \text{ atm}} \text{HCS-NH}_2$               | 40         | [181]                         |
| $\text{HCO-NH}_2 \xrightarrow{\text{P}_4\text{S}_{10}} \text{HCS-NH}_2$                                                 | 10-61      | [119.147.154.<br>157.190.191] |

Thioformamid wurde nach der Darstellungsmethode von SCHMITZ et al. [119] durch Schwefelungsreaktion von Formamid mit  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  in THF hergestellt, da sie unter einfachen Bedingungen durchführbar ist und eine annehmbare Ausbeute liefert.

Man löst 200 g Formamid (4.44 mol) in 2 l über KOH destilliertem THF in einem 4 l Dreihalskolben. Unter möglichst kräftigem Rühren wird innerhalb von einer Stunde 200 g  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  so zugegeben, daß die Temperatur nicht über 35°C steigt. Man rührt noch 6 h bei Zimmertemperatur und bewahrt das Reaktionsgemisch 12 h im Kühlschrank bei 5°C auf. Danach wird vom Niederschlag filtriert und das THF im Vakuum bei 20-30°C abdestilliert. Der ölige Rückstand wird mit einem Liter über KOH getrocknetem Ether versetzt und kräftig geschüttelt. Es löst sich das Thioformamid und ein weißes Nebenprodukt bleibt zurück, das abfiltriert wird. Wiederholt man den Vorgang (Filtration, Abdestillieren des Ethers), so erhält man ein kristallines, leicht gelbliches Rohprodukt, das zur Weiterverarbeitung nach Trocknung im Ölpumpenvakuum bei 0°C in absolutem Ether gelöst wird. Die Zugabe von Molekularsieb 4 Å zur Entfernung von Wasser erhöht die Haltbarkeit bei -20°C erheblich.

Ausbeute: 130 g (2.13 mol) gelbliches, kristallines Rohprodukt =  
48 % der Theorie bezogen auf Formamid.

### 3.1.1.2. Darstellung von $[N(n-C_4H_9)_3][S_2C-NH-CS-H]$



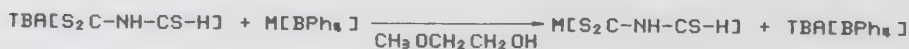
In einer Standardapparatur werden unter Argon als Schutzgas 2 g NaH (0.067 mol) (80 %ig in Paraffinöl) vorgelegt und bei  $-15^\circ C$  in 140 ml absolutem THF suspendiert. Dann tropft man schnell unter intensivem Rühren bei  $-15^\circ C$  eine Lösung von 8.8 g (0.14 mol) Thioformamid in 140 ml Ether zu. Nach 30 min werden 14.4 g (0.2 mol)  $CS_2$  zugegeben. Die Lösung färbt sich sehr langsam gelb und ist nach 12 h Rühren bei  $-15^\circ C$  orangerot und klar. Es wird noch 1 h bei Zimmertemperatur gerührt und nach Zugabe von 36 g (0.1 mol) Tetrabutylammoniumjodid 10 min unter Rückfluß erhitzt (Siedetemperatur  $\approx 40^\circ C$ ). Nach Abkühlen gibt man 100 ml Wasser zu und trennt die orangerot gefärbte wäßrige Phase ab. Die Etherphase wird solange mit je 100 ml Wasser geschüttelt, bis das Waschwasser nahezu farblos und neutral ist, und bis das Produkt an der Grenzfläche Ether/Wasser zu kristallisieren beginnt. Man überführt das Wasser/Ether/Kristall-Gemisch (Kristalle eventuell in etwas THF lösen) in einen Rundkolben und destilliert den Ether am Rotavapor im Wasserstrahlvakuum bei  $0^\circ C$  ab. Dabei kristallisiert das gesamte Rohprodukt in Form roter Kristalle aus. Die Substanz wird abgesaugt, mehrmals mit Eiswasser und zum Schluß mit Ether gewaschen. Nach Trocknung über Sicapent im Vakuumexsikkator bei  $0^\circ C$  fällt man das Rohprodukt aus Chloroform/Ether bei  $20^\circ C$  um und erhält die Substanz in Form von leuchtend roten Kristallen.

Ausbeute: 8.5 g (0.022 mol) rote Kristalle = 33 % der Theorie bezogen auf NaH.

### 3.1.1.3. Darstellung von $[M[S_2C-NH-CO-H]]$ mit $M = Na(\cdot 0.5H_2O), K, Rb, Cs$ .



Da es infolge der geringen Ausbeuten und der Bildung zahlreicher Nebenprodukte bei der Darstellung von N-Thioformyldithiocarbamaten durch  $CS_2$ -Einschub in Thioformamid in Gegenwart einer Base nicht möglich ist, andere Salze als die Tetrabutylammoniumverbindung herzustellen, wurde der folgende Syntheseweg eingeschlagen:



### Darstellung von $M[B(C_6H_5)_4]$ mit $M = K, Rb, Cs, NH_4$

Die Titelverbindungen wurden nach der Methode von RAFF et al. [140] und von WITTIG et al. [192] durch Fällung aus einer verdünnten wässrigen Lösung von  $Na[B(C_6H_5)_4]$  mit den entsprechenden Kationen hergestellt.

Zu einer Lösung von 0.02 mol eines Alkalimetallsalzes ( 1.5 g KCl, 2.3 g RbCN, 3.2 g CsCN ) bzw. 1.4 g (0.01 mol)  $(NH_4)_2SO_4$  in je 800 ml Wasser wird bei 70°C (K,Rb,Cs) bzw. bei 20°C  $(NH_4)$  eine Lösung von 5 g  $Na[B(C_6H_5)_4]$  (0.015 mol) in 100 ml Wasser zugetropft, wobei das Reaktionsprodukt ausfällt. Zur Kristallvergrößerung werden die Fällungen über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt, abgesaugt, zuerst mit Wasser, dann mit Ether gewaschen und im Vakuumexsikkator über Sicapent getrocknet.

Die Ausbeuten sind in allen Fällen quantitativ.

### Darstellung von $Ba[B(C_6H_5)_4]_2$

Nach KHOI'KIN et al. [103] wird bei Zimmertemperatur eine Lösung von 5 g  $Na[B(C_6H_5)_4]$  (0.015 mol) und 5 g  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  (2.0 mol) in 30 ml Wasser mit Ether mehrere Stunden lang in einem Perforator extrahiert. Die etherische,  $Ba[B(C_6H_5)_4]_2$  enthaltende Phase wird zur Reinigung mit 40 ml einer gesättigten Lösung von  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  in Wasser geschüttelt. Man destilliert den Ether am Rotavapor ab und trocknet das Produkt über Sicapent im Vakuumexsikkator.

Die Ausbeute ist quantitativ.

### Darstellung von $Na[S_2C-NH-CS-H] \cdot 0.5 H_2O$

Gemäß der allgemeinen Reaktionsgleichung (s.o.) werden 3 g (8 mmol)  $[N(n-C_4H_9)_4][S_2C-NH-CS-H]$  und 2.7 g (8 mmol)  $Na[B(C_6H_5)_4]$ , gelöst in je 20 ml Aceton, zusammengegeben und das Lösungsmittel im Vakuum bei 10-20°C bis zur einsetzenden Kristallisation abdestilliert. Nach Zugabe von 400 ml  $CH_2Cl_2$  kristallisiert das  $Na[S_2C-NH-CS-H] \cdot 0.5 H_2O$  langsam bei 8°C im Kühlschrank aus.

Die orangefarbenen, sehr hygroskopischen Kristalle werden unter Argon abgesaugt und mit  $CH_2Cl_2$  gewaschen. Im Ölpumpenvakuum wird die Substanz schließlich von Lösungsmittelresten befreit.

Das Kristallwasser stammt aus Wasserspuren in den organischen Lösungsmitteln.

Ausbeute: 0.5 g (4 mmol) orangefarbene Kristalle = 50 % der Theorie bezogen auf  $Na[B(C_6H_5)_4]$ .

# Darstellung von $M[S_2C-NH-CS-H]$ mit $M = K, Rb, Cs, NH_4$ und

## $Ba/2 \cdot 3CH_3OCH_2CH_2OH$

Man löst 7 mmol  $M[B(C_6H_5)_4]$  (2.5 g  $K[B(C_6H_5)_4]$ , 2.8 g  $Rb[B(C_6H_5)_4]$ , 3.2 g  $Cs[B(C_6H_5)_4]$ , 2.4 g  $NH_4[B(C_6H_5)_4]$ ) bzw. 2.7 g (3.5 mmol)  $Ba[B(C_6H_5)_4]_2$  in 50 ml Ethylenglykolmonomethylether und fügt eine Lösung von 3 g  $[N(n-C_4H_9)_4][S_2C-NH-CS-H]$  in 50 ml  $CH_3OCH_2CH_2OH$  unter Rühren bei 20°C hinzu. Sofort fällt das  $[N(n-C_4H_9)_4][B(C_6H_5)_4]$  als die am wenigsten löslichste Komponente in  $CH_3OCH_2CH_2OH$  aus. Zur Vervollständigung der Kristallisation werden die Reaktionsansätze 2 h bei -20°C aufbewahrt, der Niederschlag unter Argon abgesaugt und die dunkelroten Lösungen bei 20°C im Ölpumpenvakuum am Rotavapor eingengt bis rote Öle übrigbleiben.

Kristallisation der Produkte mit  $M = K, Rb, Cs$  und  $NH_4$ :

Nach Zugabe von je 100 ml  $CH_2Cl_2$  zu den Ölen fallen die Verbindungen als orangefarbene flockige Niederschläge an, die unter Argon abgesaugt und mehrmals mit  $CH_2Cl_2$  gewaschen werden. Man erhält - außer beim  $NH_4[S_2C-NH-CS-H]$ , das sich beim Umfällen zersetzt - nach mehrmaligem Umfällen aus Aceton/ $CH_2Cl_2$  bei 20°C orangefarbene Nadelchen. Anhaftende Lösungsmittelreste werden im Ölpumpenvakuum über Sicapent entfernt.

Kristallisation des Bariumsalzes:

Das rote Öl wird mit 100 ml absolutem Ether versetzt und der entstandene orangefarbene, hygroskopische Niederschlag unter Argon abgesaugt. Durch Umfällen aus  $CH_3OCH_2CH_2OH$ /Ether bei 8°C im Kühlschrank erhält man orangefarbene, nicht hygroskopische Kristalle.

Ausbeuten:

$K[S_2C-NH-CS-H]$ : 0.7 g (4 mmol) orangefarbene Kristalle = 57 % d.  
Th. bez. auf  $K[B(C_6H_5)_4]$ .

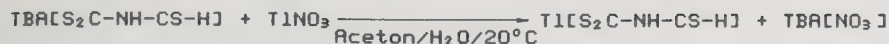
$Rb[S_2C-NH-CS-H]$ : 1.0 g (4.7 mmol) orangefarbene Kristalle = 67 % d.  
Th. bez. auf  $Rb[B(C_6H_5)_4]$ .

$Cs[S_2C-NH-CS-H]$ : 1.4 g (5 mmol) orangefarbene Kristalle = 75 % d.  
Th. bez. auf  $Cs[B(C_6H_5)_4]$ .

$NH_4[S_2C-NH-CS-H]$ : 0.9 g (6 mmol) orangefarbene Kristalle = 83 % d.  
Th. bez. auf  $NH_4[B(C_6H_5)_4]$ .

$Ba[S_2C-NH-CS-H]_2 \cdot 3CH_3OCH_2CH_2OH$ : 1.9 g (3 mmol) orangefarbene Kristalle = 85 % d. Th. bez. auf  $Ba[B(C_6H_5)_4]_2$ .

### 3.1.1.4. Darstellung von $\text{Ti}[\text{S}_2\text{C-NH-CS-H}]$



Zu einer Lösung von 2 g (5.3 mmol)  $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3][\text{S}_2\text{C-NH-CS-H}]$  in 50 ml Aceton wird bei  $20^\circ\text{C}$  unter Argon langsam eine Lösung von 1.4 g (5.3 mmol)  $\text{TiNO}_3$  in 50 ml Wasser getropft. Es fällt sofort ein ziegelroter Niederschlag aus, der nach Absaugen, Waschen mit Wasser und dann mit Ether im Vakuumexsikkator über Sicapent getrocknet wird. Die Ausbeute ist quantitativ.

### 3.1.2. Elementaranalysen

Tab.41: Elementaranalysen von N-Thioformyldithiocarbamaten: die berechneten Werte sind in Klammern angegeben.

| Verbindung                                                                     | C [%]        | H [%]        | N [%]        | M [%]        |
|--------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| $\text{Na}[\text{TFDTC}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$                          | 14.94(14.28) | 1.79( 1.79)  | 8.98( 8.33)  | 13.52(13.70) |
| $\text{K}[\text{TFDTC}]$                                                       | 13.73(13.70) | 1.24( 1.15)  | 8.53( 7.99)  | 22.75(22.30) |
| $\text{Rb}[\text{TFDTC}]$                                                      | 11.16(10.83) | 0.96( 0.91)  | 6.01( 6.32)  | 38.60(38.55) |
| $\text{Cs}[\text{TFDTC}]$                                                      | 10.30( 8.92) | 0.92( 0.74)  | 4.96( 5.20)  | 48.93(49.38) |
| $\text{NH}_4[\text{TFDTC}]$                                                    | 15.93(15.57) | 3.53( 3.89)  | 18.65(18.15) |              |
| $\text{TBA}[\text{TFDTC}]$                                                     | 55.90(57.14) | 10.36(10.05) | 7.23( 7.40)  |              |
| $\text{Ba}[\text{TFDTC}]_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | 23.49(24.50) | 4.30( 4.08)  | 3.55( 4.39)  | 17.50(17.35) |
| $\text{Ti}[\text{TFDTC}]$                                                      | 7.51( 7.04)  | 0.96( 0.59)  | 4.04( 4.11)  |              |

$\text{K}[\text{TFDTC}]$ : S: gef.54.60(ber.54.86)

In den Thermogrammen sowie durch die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren konnten der Kristalllösungsmittelgehalt von  $\text{Na}[\text{S}_2\text{C-NH-CS-H}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  und von  $\text{Ba}[\text{S}_2\text{C-NH-CS-H}]_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  bestätigt werden.

### 3.1.3. Eigenschaften

Bei den orangefarbenen Alkalimetallsalzen ist vom Na- zum Cs-Salz eine Farbvertiefung von orangegelb nach orange festzustellen. Mit Ausnahme des Ammoniumsalzes, das bereits bei Zimmertemperatur  $H_2S$  abspaltet (Aufbewahrung bei  $-78^\circ C$ ), sind alle dargestellten Salze unter Luftausschluß mehrere Stunden unzersetzt haltbar. Gemäß dem Thermogramm des Bariumsalzes spaltet dieses bereits bei Zimmertemperatur Ethylenglykolmonomethylether ab (Kristalllösungsmittel). Es kann somit nur in geschlossenen Gefäßen bei  $20^\circ C$  unzersetzt aufbewahrt werden. Die Darstellung des kristalllösungsmittelfreien Salzes ist, wie das Thermogramm (Abb.C.2.3.: S.237) zeigt, nicht möglich. Das Natriumsalz ist stark hygroskopisch. Mit Ausnahme des Tl- und des Tetrabutylammoniumsalzes sind alle Verbindungen in Wasser gut löslich, wobei rasche Zersetzung eintritt. (s. Kap. 3.1.8. S. 89). Die Löslichkeit des Tl-Salzes in DMSO ist so gering, daß kein NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte. Außer dem Tl-Salz lösen sich alle Verbindungen gut in Aceton und Acetonitril, das Bariumsalz ist in  $CH_2Cl_2$ , das Tetrabutylammoniumsalz in  $CH_2Cl_2$  und  $CHCl_3$  gut löslich.

### Dichten von N-Thioformyldithiocarbamaten

Tab.42:  $M[TFDTC]$  mit  $M = Na(\cdot 0.5H_2O), K, Rb, Cs, NH_4, TBA, Ba/2$   
 $(\cdot 3CH_3OCH_2CH_2OH), Tl$ : Dichten [in  $g/cm^3$ ], Molvolumina  
 [in  $cm^3/Mol$ ] und Kationenradien [in  $\text{\AA}$ ] nach AHRENS [3].  
 Methoden: pyknomeytrisch(pyk) oder Schwebemethode(Sbm).

| Substanz                  | $d_4^{20}$ | Methode | $V_M$  | $r^+$ |
|---------------------------|------------|---------|--------|-------|
| $Na[TFDTC] \cdot 0.5H_2O$ | 1.760(5)   | Sbm(a)  | 90.47  | 0.97  |
| $K[TFDTC]$                | 1.823(5)   | Sbm(a)  | 96.18  | 1.33  |
| $Rb[TFDTC]$               | 2.074(5)   | Sbm(a)  | 106.90 | 1.47  |
| $Cs[TFDTC]$               | 2.456(5)   | Sbm(a)  | 109.59 | 1.67  |
| $NH_4[TFDTC]$             | 1.536(5)   | Sbm(b)  | 100.44 | -     |
| $TBA[TFDTC]$              | 1.060(5)   | Sbm(c)  | 357.27 | -     |
| $Ba[TFDTC]_2$             | 1.983(5)   | Sbm(a)  | 321.63 | -     |
| $\cdot 3CH_3CH_2CH_2OH$   |            |         |        |       |
| $Tl[TFDTC]$               | 3.290(2)   | pyk(d)  | 103.70 | 1.47  |

a =  $CCl_4/CHBr_3$ , b =  $CH_2Cl_2/CCl_4$ , c = Ether/ $CCl_4$

d = Petroleumbenzin( $100-140^\circ C$ )

Aus der Auftragung der Kationenradien gegen die Molvolumina für  $M = \text{Na, K, Rb, Cs, Tl}$  sieht man, daß zwischen den beiden Meßwerten kein linearer Zusammenhang besteht (Abb.D.2.: S. 240).

### Schmelzpunkte

Tab.43:  $\text{M[TFDTC]}$  mit  $M = \text{Na}(\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}), \text{K, Rb, Cs, NH}_4, \text{TBA, Ba/2}$   
 $(\cdot 3\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}), \text{Tl}$ : Schmelzpunkte  
 (Heiztischmikroskop, keine Thermometerkorrektur).

| Substanz                      | $T[^\circ\text{C}]$ (Bemerkung)                                                                                                           |
|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{Na[TFDTC]}$            | 131 Zers. (Trübung, farblose Kristalle).                                                                                                  |
| $\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ | 265-269 Schmp. (des Zersetzungsprodukts)                                                                                                  |
| $\text{K[TFDTC]}$             | 142 Schmp.                                                                                                                                |
| $\text{Rb[TFDTC]}$            | 135 Schmp.                                                                                                                                |
| $\text{Cs[TFDTC]}$            | 122.5 Schmp.                                                                                                                              |
| $\text{NH}_4[\text{TFDTC}]$   | 73-74 Schmp. Zers. (orangerote Schmelze, $\text{H}_2\text{S}$ -<br>abspaltung)                                                            |
| $\text{TBA[TFDTC]}$           | 90.5 Schmp.                                                                                                                               |
| $\text{Ba[TFDTC]}_2$          | langsames Hochheizen ( $2^\circ/\text{min}$ ): 140 Zers. zu hell-<br>$\cdot 3\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ gelber Substanz |
|                               | schnelles Hochheizen ( $10^\circ/\text{min}$ ): 58 "Schmp." Zers.                                                                         |
| $\text{Tl[TFDTC]}$            | 123-124 Schmp. (rote Schmelze)                                                                                                            |

### Molekulargewichtsbestimmung von $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4][\text{S}_2\text{C-NH-CS-H}]$ in $\text{CHBr}_3$

Kryoskopische Messung einer 0.2 molaren Lösung von  
 $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4][\text{S}_2\text{C-NH-CS-H}]$  in  $\text{CHBr}_3$  (kryoskopische Konstante von  
 $\text{CHBr}_3$ :  $14.4 \text{ g}\cdot\text{K/mol}$  [5]):

$$M_G = 791 \text{ g/mol}$$

$$[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4][\text{S}_2\text{C-NH-CS-H}] : M_G(\text{ber.}) = 378.7 \text{ g/mol}$$

Demnach liegt das Tetrabutylammoniumsalz in Bromoform dimer vor  
 (vgl. dazu die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren Kap. 3.1.6.: S. 80 und die Röntgen-  
 strukturanalyse Kap. 3.1.9.: S. 91).

### 3.1.4. Thermogravimetrie

Zur Interpretation der Thermogramme wurde das Kalium-N-thioformyl-dithiocarbamat im Ölpumpenvakuum bei 300°C zersetzt und der Rückstand untersucht.

Wie beim Kalium-N-formyldithiocarbamat erhält man nach starkem Aufschäumen der Substanz beim Zersetzen einen schwarzen Rückstand, der sich größtenteils in Wasser löst; dabei bleibt Kohlenstoff ungelöst zurück.

Wässrige Phase +  $\text{Fe}^{3+}$ : rotes  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ , mit Ether extrahierbar.

+  $\text{Ag}^+$ : weißer Niederschlag von  $\text{Ag}[\text{SCN}]$ .

IR-Spektrum(Leitz II G, KBr-Preßling): 2062s, 974w, 950mw, 947mw, 947mw, 942mw, 720mw.

$\text{K}[\text{SCN}]$ : IR-Spektrum(Leitz III G), KBr-Preßling): 2062vs, 973w, 952w, 752m.

Massenspektrum(ATLAS MAT CH4): > 50°C nur  $m/e = 44$  ( $\text{CS}^+$ )

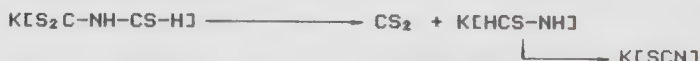
Pyrolysemassenspektrum von  $\text{K}[\text{S}_2\text{C-NH-CS-H}]$  bei 80°C (Kap. 3.1.7.:

S.87): Hauptfragmente:  $m/e = 44$  ( $\text{CS}^+$ ),  $m/e = 92$  ( $\text{NH}_2\text{CS}_2^+$ ),

$m/e = 76$  ( $\text{CS}_2^+$ ),  $m/e = 61$  ( $\text{HCSNH}_2^+$ ).

Wie bei den thermischen Zersetzungen des  $[\text{S}_2\text{C-NH-CO-H}]^-$  liegt auch hier kein einheitlicher Zerfallsmechanismus vor.

#### 1. $\text{CS}_2$ -Abspaltung:



#### 2. $\text{CS}^-$ , $\text{H}_2\text{S}$ -Abspaltung:



#### 3. Bildung von Kohlenstoff

Als Hauptzerfallsweg ist die  $\text{CS}_2$ -Abspaltung anzusehen.

Tab.44: Thermogramme von N-Thioformyldithiocarbamaten, 0-1000°C.

Aufheizrate 10°/min. Einwaagen zwischen 1 und 5 mg.

Abb. C.2.1.-C.1.4.; S. 237.

| Substanz                        | T[°C]   | Gewichtsabnahme[%] | Bemerkung                               |
|---------------------------------|---------|--------------------|-----------------------------------------|
| $\text{Na}[\text{TFDTC}]$       | 32-57   | 6.0                | $\Delta 0.5\text{H}_2\text{O} = 5.4 \%$ |
| $\bullet 0.5\text{H}_2\text{O}$ | 89-144  | 30.8               | $\Delta \text{CS}_2 = 45.4 \%$          |
|                                 | 144-192 | 9.3                |                                         |
|                                 | 290-320 | 3.3                |                                         |
|                                 | 425-530 | 7.0                |                                         |
| $\text{K}[\text{TFDTC}]$        | 130-150 | 30.0               | $\Delta \text{CS}_2 = 43.4 \%$          |
|                                 | 150-240 | 12.5               |                                         |
|                                 | 400-720 | 12.0               |                                         |

Tab.44: Fortsetzung

| Substanz                                             | T[°C]    | Gewichtsabnahme[%] | Bemerkung                                                            |
|------------------------------------------------------|----------|--------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Rb[TFDTC]                                            | 110-130  | 25.9               | $\Delta\text{CS}_2 = 34.3 \%$                                        |
|                                                      | 130-200  | 7.3                |                                                                      |
|                                                      | 423-600  | 10.4               |                                                                      |
| Cs[TFDTC]                                            | 107-120  | 20.3               | $\Delta\text{CS}_2 = 28.3 \%$                                        |
|                                                      | 120-178  | 7.3                |                                                                      |
|                                                      | 375-565  | 17.7               |                                                                      |
| NH <sub>4</sub> [TFDTC]                              | 66-105   | 54.3               | $\Delta\text{CS}_2 = 49.4 \%$                                        |
|                                                      | 105-190  | 45.7               |                                                                      |
| Ba[TFDTC] <sub>2</sub> ·                             | 25- 94   | 33.6               | $\Delta 3\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$<br>$= 35.7 \%$ |
| 3CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH | 94-228   | 27.4               |                                                                      |
|                                                      | 255-308  | 7.5                |                                                                      |
|                                                      | 368-385  | 3.0                | $\Delta 2\text{CS}_2 = 23.8 \%$                                      |
| Tl[TFDTC]                                            | 116-164  | 17.9               |                                                                      |
|                                                      | 164-210  | 9.7                |                                                                      |
|                                                      | 370-523  | 13.3               |                                                                      |
|                                                      | 523-1000 | 59.1               |                                                                      |

Die Thermogramme zeigen durchweg eine zunächst rasche Gewichtsabnahme, die bei weiterer Temperaturerhöhung stark verlangsamt wird. Addiert man beide Stufen, so erhält man in allen Fällen annähernd den theoretischen Wert für die CS<sub>2</sub>-Abspaltung.

Setzt man den Beginn der CS<sub>2</sub>-Abspaltung mit der thermischen Stabilität der Substanzen gleich, so läßt sich folgende Reihenfolge aufstellen:



### 3.1.5. IR-Spektren

Die Zuordnung der in Tab. 45 gegenübergestellten Absorptionen wurden aufgrund der vergleichenden Diskussion der IR-Spektren von (Thio)-formyldithiocarbamaten durchgeführt.

Betrachtet man die für dieses Anion charakteristische Bande bei 1500 1/cm, die einer Kombinationsschwingung  $\nu(\text{CN})$ ,  $\delta(\text{NH})$  der Thioamidgruppe entspringt, so fallen hier das Cäsium-, das Barium- und das Tetrabutylammoniumsalz durch Duplettbildung aus der Reihe.

Tab. 45  $\text{H}(\text{S}_2\text{C-NH-CHS})$  mit  $\text{M} = \text{Na}(\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{K} \cdot \text{Rb} \cdot \text{Cs} \cdot \text{NH}_4 \cdot [\text{N}(\text{n-C}_6\text{H}_5)_3]$ . Ba/2 ( $\cdot 3\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) und Tl Infrarotspektren und mögliche Zuordnung. B = Beckmann IR 4220 (4000-250  $1/\text{cm}$ ). J = Jasco IRA-2 (4000-400  $1/\text{cm}$ ).

Abb. 2.1.-8.: S. 200.

| $\text{Na}(\text{TFDTC})$<br>[ $1/\text{cm}(\text{J})$ ] | $\text{K}(\text{TFDTC})$<br>[ $1/\text{cm}(\text{J})$ ] | $\text{Rb}(\text{TFDTC})$<br>[ $1/\text{cm}(\text{J})$ ] | $\text{Cs}(\text{TFDTC})$<br>[ $1/\text{cm}(\text{J})$ ]           | $\text{NH}_4(\text{TFDTC})$<br>[ $1/\text{cm}(\text{J})$ ] | $\text{TBA}(\text{TFDTC})$<br>[ $1/\text{cm}(\text{B})$ ] | $\text{Ba}(\text{TFDTC})_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$<br>[ $1/\text{cm}(\text{J})$ ] | $\text{Tl}(\text{TFDTC})$<br>[ $1/\text{cm}(\text{J})$ ] | mögliche Zuordnung                                                       |
|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 3200s.sh<br>2984m<br>2945m.sh<br>2910m                   | 3200s<br>2991w<br>2936w<br>2919w.sh<br>2851w.sh         | 3200s<br>2987w<br>2940w.sh<br>2916w<br>2851w.sh          | 3150m<br>2980w<br>2928w<br>2851w.sh                                | 2960m                                                      | 3120m<br>2850w.sh<br>2795w                                | 3130s<br>2990m<br>2930m.sh<br>2850w.sh                                                                        | 3210s<br>2980w<br>2920w<br>2851w                         | $\nu(\text{N-H})$<br><br><br>$\nu(\text{C-H})$                           |
| 1495s                                                    | 1496vs                                                  | 1496vs                                                   | 1492vs<br>1475vs                                                   | 1502s                                                      | 1305s<br>1495s.sh                                         | 1510vs<br>1498vs                                                                                              | 1490vs                                                   | $\nu(\text{CN})$ , $\delta(\text{NH})$                                   |
| 1305w                                                    | 1307w                                                   | 1307m                                                    | 1313w                                                              | 1310w                                                      | 1315w                                                     | 1318s                                                                                                         | 1315m<br>1303m                                           | $\delta(\text{NH})$ , $\nu(\text{CN})$                                   |
| 1275s<br>1255s<br>1158s<br>1134s<br>1108m<br>1158m       | 1278s<br>1256s<br>1160s<br>1135s<br>1110m<br>1068s      | 1275s<br>1257s<br>1158s<br>1134s<br>1110m<br>1068s       | 1286s<br>1258s<br>1136s<br>1114vs<br>1110s.sh<br>1065s.sh<br>1058s | 1268m<br>1258s<br>1167m<br>1142m<br>1116w<br>1072m         | 1290vs<br>1278s<br>1155vs<br>1120m.sh<br>1107s            | 1278s<br>1270s<br>1155vs<br>1130s<br>1107m<br>1065s<br>1056s                                                  | 1270s<br>1250s<br>1154vs<br>1135vs<br>1103w.sh<br>1058m  | $\nu(\text{CS})$ , $\nu(\text{CN})$<br><br><br><br><br>$\nu(\text{C=S})$ |
| 950m.sh<br>930m.sh                                       | 953m<br>930s                                            | 950s<br>930s                                             | 940s.sh<br>932s                                                    | 953m<br>940m                                               | 946vs                                                     | 937s<br>940m                                                                                                  | 941vs<br>922m                                            | $\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$                                           |
| 725m.br<br>666m<br>658m<br>550w                          | 726m<br>667m<br>660m<br>552w                            | 728m<br>668m<br>662m<br>552w                             | 777m<br>686m<br>670m<br>560w                                       | 730w.br<br>670w.sh<br>664w<br>553w                         | 758w<br>687m<br>664w<br>573w                              | 730w.br<br>670w.sh<br>664w<br>555w<br>558w                                                                    | 718m<br>670m.sh<br>666m<br>542w                          | $\gamma(\text{NH})$<br><br>$\delta(\text{NCS})$                          |
| 438w<br>402w                                             | 438w<br>404w                                            | 439w<br>403w                                             | 432w                                                               | 438w<br>404w                                               | 440w<br>412w                                              | 432w<br>402w                                                                                                  | 438w<br>402w                                             |                                                                          |

# Absorptionen der Kationen und der Kristalllösungsmittel

|                                |                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| TB[TFDTC]:                     | 2980ms, 2950m, 2890ms, 1476mw, 1463mw, 1390mw<br>1185w, 1160w, 1146w, 1085m, 1038w, 965w, 910w<br>893w, 933w, 312w (Zuordnung s. Kap.2.1.5.: S.23).                                                                                                             |
| NH <sub>4</sub> [TFDTC]:       | 3170ms.br, 1403m. (Zuordnung s. Kap.2.1.5.).                                                                                                                                                                                                                    |
| Na[TFDTC]·0.5H <sub>2</sub> O: | 3420s.br, 1620mw.br (Zuordnung s. Kap.2.1.5.).                                                                                                                                                                                                                  |
| Ba[TFDTC] <sub>2</sub> :       | 2953m: vas.s(CH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub> ), 1445w: δ(CH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub> ), 1190w.sh.<br>3CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH 1170m.sh: vas(COC), 1065ms: ν(C-O), 1007m, 887w,<br>832w: δ(CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> ). |

Im wesentlichen findet man die Absorptionen nur geringfügig verschoben gegenüber dem freien CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, teilweise sind sie durch Banden des Anions verdeckt. Die Zuordnung wurde anhand vergleichbarer Substanzen durchgeführt [27.81].

Gleichfalls findet man für diese Salze eine Verschiebung der γ(NH)-Schwingung im Vergleich zu den Alkalimetallsalzen zu höheren Wellenzahlen. Bei den restlichen Substanzen stimmen die Bandenlagen recht gut überein. Es ist folglich anzunehmen, daß in Verbindungen mit großen Kationen das Thioformyldithiocarbamat andere Wechselwirkungen zum Kation eingeht als gegenüber kleinen Kationen. Die Verschiebung der Absorption bei 1500 1/cm zu höheren Wellenzahlen ist auf einen stärkeren Doppelbindungsanteil der C-N-Bindung der Thioamidgruppe zurückzuführen.

Berücksichtigt man die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von Tetrabutylammonium-N-thioformyldithiocarbamat:

Wasserstoffbrücken ausschließlich zur CS<sub>2</sub>-Gruppe, Koordination des Tetrabutylammoniumkation nur durch die CS<sub>2</sub>-Gruppe des Anions, keinerlei intermolekulare Wechselwirkungen der Thioamidgruppe, wesentlich kürzerer Bindungsabstand der Thioamid-C-N-Bindung als der N-CS<sub>2</sub>-Bindung, so ist aus den IR-Spektren zu folgern, daß beim Cäsium- und beim Bariumsalz ähnliche Verhältnisse vorliegen. Eine Änderung der Koordination sollte sich natürlich auch in den Schwingungen zeigen, die der CS<sub>2</sub>-Gruppe zugeordnet werden. In den drei Salzen mit großen Kationen ist die asymmetrische CS<sub>2</sub>-Schwingung geringfügig zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben (10 1/cm) und wesentlich geringer aufgespalten als bei den restlichen Salzen (Cs: 8 1/cm, Ba, [N(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>]: 0 1/cm, Rest: 13-20 1/cm). Dies ist ebenfalls ein Indiz für eine symmetrisch koordinierte CS<sub>2</sub>-Gruppierung bei den großen Kationen.

Ermittelt man die Differenz zwischen den beiden starken Banden zwischen 1300 und 1100 1/cm (die aufgespaltenen Banden werden gemittelt), so findet man für die kleinen Kationen (Na, K, Rb : 120 1/cm, Tl: 115 1/cm, NH<sub>4</sub> : 108 1/cm) wesentlich kleinere Unterschiede als für die großen Kationen (Cs: 144 1/cm, [N(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>]: 183 1/cm, Ba: 130 1/cm). Vergleicht man die C-N-Abstände in der Struktur des [S<sub>2</sub>C-NH-CS-H]-Anions (d(C-N) = 1.41 u. 1.34 Å), so kann die Aufspaltung ein Maß für den Bindungslängenunterschied der beiden C-N-Bindungen sein: große Aufspaltung - großer Unterschied des Doppelbindungscharakters, kleine Aufspaltung - kleiner Unterschied des Doppelbindungscharakters der C-N-Bindungen.

### 3.1.6. NMR-Spektren

Tab.46: [CS<sub>2</sub>C-NH-CS-H] mit M = Na(·0.5H<sub>2</sub>O), K, Cs, NH<sub>4</sub>, [N(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>], Ba/2(·3CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), Tl: 1H-NMR-Spektren, chemische Verschiebungen [in ppm], Kopplungskonstanten <sup>3</sup>J(1H-1H) [in Hz], 5 %ige Lösungen in Aceton-d<sub>6</sub> (= 2.05ppm) und CDCl<sub>3</sub> (= 7.27ppm), T = 305 K. Abb. B.2.1.1.-4.; S. 218.

| Substanz                                                                        | LM                    | δ(C-H)     | <sup>3</sup> J | δ(N-H) |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|------------|----------------|--------|
| Na[TFDTC]<br>·0.5H <sub>2</sub> O                                               | Aceton-d <sub>6</sub> | 10.45Du    | 13.4           | 10.5br |
|                                                                                 |                       | 10.48Si    |                |        |
|                                                                                 |                       | 10.46Si    |                |        |
|                                                                                 |                       | 10.44Si    |                |        |
| K[TFDTC]                                                                        | Aceton-d <sub>6</sub> | 10.44Du    | 13.5           | 10.5br |
| Rb[TFDTC]                                                                       | Aceton-d <sub>6</sub> | 10.46Du    | 13.1           | 10.5br |
|                                                                                 |                       | 10.49Si    |                |        |
|                                                                                 |                       | 10.46Si    |                |        |
|                                                                                 |                       | 10.44Si    |                |        |
| Cs[TFDTC]                                                                       | Aceton-d <sub>6</sub> | 10.48Du    | 13.0           | 10.5br |
|                                                                                 |                       | 10.51Si    |                |        |
|                                                                                 |                       | 10.47Si    |                |        |
|                                                                                 |                       | 10.45Si    |                |        |
| NH <sub>4</sub> [TFDTC]                                                         | Aceton-d <sub>6</sub> | 10.47Si    |                | 10.5br |
| TBA[TFDTC]                                                                      | CDCl <sub>3</sub>     | 10.55Si.br |                |        |
| Ba[TFDTC] <sub>2</sub><br>·3CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH | Aceton-d <sub>6</sub> | 10.50Du    | 13.2           | 11.0br |
|                                                                                 |                       |            |                |        |

Die durch die Hygrokopizität des Aceton-d<sub>6</sub> verursachten H<sub>2</sub>O-Signale liegen zwischen 3.0 und 3.1 ppm. Das Tl-Salz konnte wegen seiner minimalen Löslichkeit nicht vermessen werden.

# Kationen- und Lösungsmittelsignale

Na[TFDTC]·0.5H<sub>2</sub>O :  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ : 3.12Si(auf eine Intensitätsangabe wird wegen des zusätzlich aus Aceton-d<sub>6</sub> vorliegenden Wassers verzichtet).

NH<sub>4</sub>[TFDTC] :  $\delta(\text{NH}_4^+)$ : 6.83Si.br (4.2)<sup>x</sup>).

TBAlTFDTC] :  $\delta(\text{N-CH}_2)$ : 3.40-3.18Mu (8.0)<sup>x</sup>),  $\delta(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$ : 1.86-1.15Mu (16.0)<sup>x</sup>),  $\delta(-\text{CH}_3)$ : 0.96Tr (12.0)<sup>x</sup>).

Ba[TFDTC]<sub>2</sub>·3CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH  
in Aceton-d<sub>6</sub> in Aceton-d<sub>6</sub>

3.33Si 3.29Si  $\delta(\text{CH}_3)$

3.76-3.36Mu (12.0) 3.70-  $\delta(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$

3.98Tr 3.33Mu  $\delta(\text{OH})$

x) bezogen auf das Thioformyl- und N-H-Proton im [S<sub>2</sub>C-NH-CS-H]-Anion.

Tab.47: Cs[S<sub>2</sub>C-NH-CS-H]: 1H-NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen. Chemische Verschiebungen [in ppm] und Kopplungskonstanten  $^3J(1\text{H}-1\text{H})$  [in Hz]. 5 %ige Lösungen in Aceton-d<sub>6</sub> (= 2.04 ppm). Abb.B.2.1.7. u. 8.: S. 220.

| [TK]              | $\delta(\text{N-H})$ | $^3J$ | $\delta(\text{C-H})$ |       |       |       |       | $^3J$ | $\delta(\text{NH})-$<br>$\delta(\text{CH})$ |
|-------------------|----------------------|-------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------------------------------------|
|                   |                      |       | 1                    | 2     | 3     | 4     | 5     |       |                                             |
| 313               |                      |       | 10.54                | 10.49 | 10.46 | 10.44 | 10.38 | 12.9  |                                             |
| +D <sub>2</sub> O |                      |       |                      | 10.47 | 10.45 | 10.42 |       |       |                                             |
| 303               |                      |       | 10.54                | 10.49 | 10.47 | 10.44 | 10.37 | 13.5  |                                             |
| +D <sub>2</sub> O |                      |       |                      | 10.48 | 10.45 | 10.43 |       |       |                                             |
| 293               |                      |       | 10.55                | 10.50 | 10.47 | 10.44 | 10.37 | 13.5  |                                             |
| +D <sub>2</sub> O |                      |       |                      | 10.48 | 10.45 | 10.43 |       |       |                                             |
| 283               | 10.8                 |       | 10.55                | 10.50 | 10.47 | 10.45 | 10.38 | 13.5  | 0.34                                        |
| +D <sub>2</sub> O |                      |       |                      | 10.48 | 10.46 | 10.43 |       |       |                                             |
| 273               | 10.9                 |       | 10.56                |       | 10.48 |       | 10.37 | 13.4  | 0.44                                        |
| +D <sub>2</sub> O |                      |       |                      | 10.49 | 10.46 | 10.44 |       |       |                                             |
| 263               | 11.05                |       | 10.57                |       | 10.48 |       | 10.39 | 13.8  | 0.57                                        |
| +D <sub>2</sub> O |                      |       |                      |       | 10.47 |       |       |       |                                             |
| 253               | 11.20                |       | 10.57                |       | 10.50 |       | 10.40 | 13.6  | 0.71                                        |
| +D <sub>2</sub> O |                      |       |                      |       | 10.48 |       |       |       |                                             |
| 243               | 11.30                |       | 10.58                |       | 10.50 |       | 10.42 | 13.5  | 0.80                                        |
| 233               | 11.46                |       | 10.52                |       | 10.51 |       | 10.43 | 13.5  | 0.95                                        |
| 223               | 11.70 11.53          | 13.4  | 10.60                |       | 10.53 |       | 10.44 | 13.6  | 1.11                                        |
| 213               | 11.89 11.73          | 12.6  | 10.62                |       | 10.54 |       | 10.45 | 13.3  | 1.27                                        |
| 203               | 12.08 11.92          | 13.0  | 10.64                |       | 10.56 |       | 10.47 | 13.3  | 1.45                                        |
| 193               | 12.24 12.08          | 13.3  | 10.64                |       | 10.56 |       | 10.48 | 13.3  | 1.60                                        |

Tab.48:  $[N(n-C_4H_9)_4][S_2C-NH-CS-H]$ :  $^1H$ -NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen, chemische Verschiebungen [in ppm] und Kopplungskonstanten  $^3J(1H-1H)$  [in Hz], 5 %ige Lösungen in Aceton- $d_6$  ( $\approx 2.04$  ppm) und  $CDCl_3$  ( $\approx 7.27$  ppm).  
Abb.B.2.1.10. u. 11.: S. 223.

| Lösungs-<br>mittel | T[K] | $\delta(N-H)$ |       | $^3J$ | $\delta(C-H)$ |       |       | $^3J$ |
|--------------------|------|---------------|-------|-------|---------------|-------|-------|-------|
|                    |      |               |       |       | 1             | 2     | 3     |       |
| $CDCl_3$           | 293  |               |       |       |               | 10.46 |       |       |
| $CDCl_3$           | 283  | 10.70         |       |       | 10.46         |       | 10.30 | 14.1  |
| $CDCl_3$           | 273  | 10.70         | 10.53 | 14.1  | 10.46         |       | 10.28 | 13.8  |
| $CDCl_3$           | 263  | 10.73         | 10.55 | 14.1  | 10.46         |       | 10.29 | 13.8  |
| $CDCl_3$           | 253  | 10.75         | 10.58 | 14.1  | 10.46         |       | 10.29 | 13.8  |
| + $CD_3OD$         | 253  |               |       |       |               | 10.34 |       |       |
| $CDCl_3$           | 243  | 10.79         | 10.61 | 13.9  | 10.46         |       | 10.28 | 13.7  |
| Aceton- $d_6$      | 303  |               |       |       |               | 10.46 |       |       |
| Aceton- $d_6$      | 273  | 10.83         |       |       | 10.54         |       | 10.40 | 11.5  |
| + $CD_3OD$         | 273  |               |       |       |               | 10.47 |       |       |
| Aceton- $d_6$      | 253  | 11.04         |       |       | 10.57         | 10.50 | 10.40 | 13.4  |

Tab.49:  $Cs[S_2C-NH-CS-H]$ :  $^1H$ -NMR-Spektren bei verschiedenen Konzentrationen, chemische Verschiebungen [in ppm], Lösungsmittel Aceton- $d_6$  ( $\approx 2.04$  ppm),  $T = 263$  K.  
Abb. B.2.1.9.: S. 222.

| c [mol/l] | $\delta(C-H)$ |       |       |       |       |
|-----------|---------------|-------|-------|-------|-------|
|           | 1             | 2     | 3     | 4     | 5     |
| 0.015     | 10.56         | 10.51 | 10.49 | 10.47 | 10.40 |
| 0.037     | 10.56         | 10.51 | 10.49 | 10.47 | 10.39 |
| 0.074     | 10.56         | 10.51 | 10.49 | 10.47 | 10.39 |
| 0.297     | 10.57         |       | 10.48 |       | 10.39 |

In den Tabellen 47, 48 und 49 sind alle Signale der N-H- und C-H-Dupletts aufgeführt, um die Veränderungen in Abhängigkeit von der Temperatur zu zeigen.

Tab.50:  $\text{MCS}_2\text{C-NH-CS-H}$  mit  $\text{M} = \text{Na}(\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{K} \cdot \text{Cs} \cdot \text{NH}_4 \cdot [\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)]$ ,  
 $\text{Ba}/2(\cdot 3\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})$  u. Tl:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, chemische  
 Verschiebungen [in ppm], 20 %ige Lösungen in  $\text{CDCl}_3$   
 ( $\approx 77.00\text{ppm}$ ) und Aceton- $\text{d}_6$  ( $\approx 29.80\text{ppm}$ ),  $T = 305\text{ K}$   
 Abb. B.2.2.1-3.: S. 224.

| Substanz                                                                            | Lösungs-<br>mittel   | $\delta(^{13}\text{C}=\text{S})$ | $\delta(^{13}\text{CS}_2)$ |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------------------|----------------------------|
| $\text{Na}[\text{TfDTC}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$                               | Aceton- $\text{d}_6$ | 217.3                            | 192.4                      |
| $\text{K}[\text{TfDTC}]$                                                            | Aceton- $\text{d}_6$ | 217.5                            | 192.4                      |
| $\text{Rb}[\text{TfDTC}]$                                                           | Aceton- $\text{d}_6$ | 217.6                            | 192.4                      |
| $\text{Cs}[\text{TfDTC}]$                                                           | Aceton- $\text{d}_6$ | 217.5                            | 192.3                      |
| $\text{NH}_4[\text{TfDTC}]$                                                         | Aceton- $\text{d}_6$ | 217.8                            | 193.1                      |
| $\text{TBAL}[\text{TfDTC}]$                                                         | $\text{CDCl}_3$      | 215.5                            | 191.3                      |
| $\text{Ba}[\text{TfDTC}]_2 \cdot$<br>$3\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | Aceton- $\text{d}_6$ | 218.6                            | 193.0                      |

#### Kationensignale

|                                                                                                   |                               |                                                                                                                                                                                  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)]_4$                                                            | $[\text{S}_2\text{C-NH-CHO}]$ | $\delta(\text{N}-^{13}\text{CH}_2): 58.5$ , $\delta(-^{13}\text{CH}_2-\text{CH}_2-): 23.6$<br>$\delta(-\text{CH}_2-^{13}\text{CH}_2-): 19.3$ , $\delta(-^{13}\text{CH}_3): 13.2$ |
| $\text{Ba}[\text{S}_2\text{C-NH-CS-H}]_2 \cdot$<br>$3\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ |                               | $\delta(^{13}\text{CH}_2-\text{OH}): 74.8$ , $\delta(-\text{O}-^{13}\text{CH}_2-\text{CH}_2-): 61.7$<br>$\delta(^{13}\text{CH}_3-\text{O-}): 58.9$                               |

Um eine Zuordnung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zu ermöglichen, war es nötig, die C-H- und die N-H-Signale durch Temperaturerniedrigung voneinander zu trennen. Kopplungen wurden durch H-D-Austausch nachgewiesen. Bezüglich der allgemeinen Signalzuordnung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren siehe Kap. 6.3.: S. 178.

Aus den vorliegenden temperatur- und konzentrationsabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (Tab.47-49, Abb.B.2.1.7.-11.: S. 221) kann man folgende Beobachtungen entnehmen:

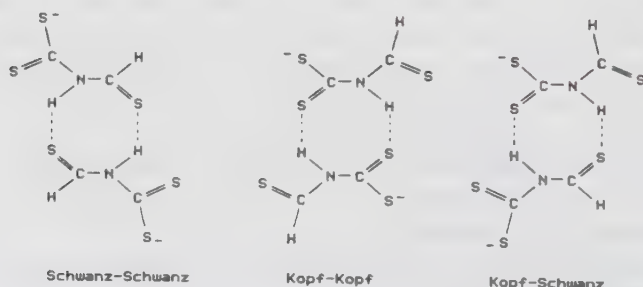
1. Das Formylproton und das N-H-Proton bilden in allen Spektren ein AB-System [80].
2. Mit sinkender Temperatur wandert das N-H-Signal zu tieferem Feld; man erhält so schließlich nahezu AX-Spektren [80].

3. Das N-H-Signal von  $[N(n-C_4H_9)_4][S_2C-NH-CS-H]$ , gemessen in  $CDCl_3$ , ist im Gegensatz zu den N-H-Signalen in allen anderen Spektren relativ scharf (Abb.B.2.1.11.: S. 223).
4. Nur in Spektren, die in Aceton- $d_6$  gemessen wurden, findet man ein nicht koppelndes C-H-Signal: das dazugehörige N-H-Signal wird nicht beobachtet (Abb.B.2.1.7. u. 11.: S. 221, 223).
5. Mit sinkender Temperatur nimmt der Anteil des nichtkoppelnden C-H-Signals ab.
6. Bei den Spektren von  $Cs[S_2C-NH-CS-H]$  in Aceton- $d_6$  verschwindet die Aufspaltung des nicht koppelnden C-H-Signals mit sinkender Temperatur (Abb.B.2.1.7. u. 8.: S. 221).
7. Bei den Spektren des  $Cs[S_2C-NH-CS-H]$  in Aceton- $d_6$  nehmen die Aufspaltung und der Anteil des nichtkoppelnden C-H-Signals mit sinkender Konzentration zu (Abb.B.2.1.9.: S. 222).

Weiterhin soll noch in die Überlegungen mit eingehen, daß  $[N(n-C_4H_9)_4][S_2C-NH-CS-H]$  in Bromoform dimer vorliegt (Kap.3.1.3.) und daß es in kristallisierter Form dimere, über Wasserstoffbrücken verbundene Einheiten bildet (Kap.3.1.9.: S. 91).

Aus den vorliegenden Beobachtungen kann man folgende Vermutungen über das Verhalten von N-Thioformyldithiocarbamaten in Lösung machen:

Bei tiefer Temperatur liegen in allen Lösungsmitteln über Wasserstoffbrücken verknüpfte Einheiten vor. Dabei ergeben sich prinzipiell folgende Möglichkeiten:



Ausgehend von der Schwanz-Kopf-Verknüpfung kann man auch größere Ringe und Ketten bilden.

Welche der Möglichkeiten vorliegt, ist aus den vorliegenden Messungen nicht zu ermitteln.

Das N-H-Proton muß nahe am Stickstoff lokalisiert sein, so daß die H-C-N-H-Kopplung beobachtet wird. Die Tieffeldverschiebung des N-H-Protons mit sinkender Temperatur steht in Einklang mit den von GÖNTHER [80] gemachten Aussagen.

Die relativ scharfen N-H-Signale für das  $[N(n-C_4H_9)_4][S_2C-NH-CS-H]$  in  $CDCl_3$  sprechen für das Vorliegen nur einer Art von Wasserstoffbrücken. Eventuell ist in Lösung die in der Kristallstruktur gefundene Kopf-Kopf-Verknüpfung realisiert (Kap.3.1.9.; S. 91).

Bei der Deutung des mittleren, nicht koppelnden C-H-Signals ist man sehr stark auf Spekulationen angewiesen.

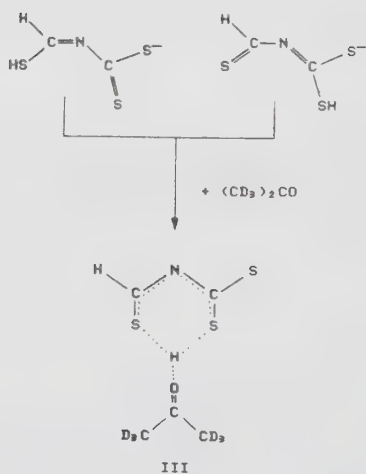
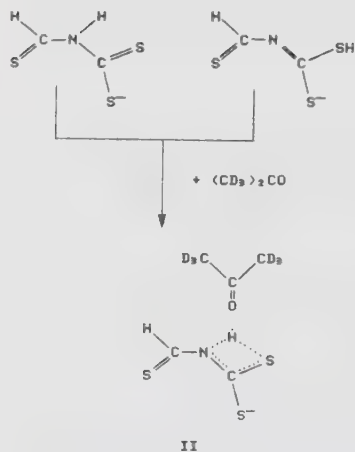
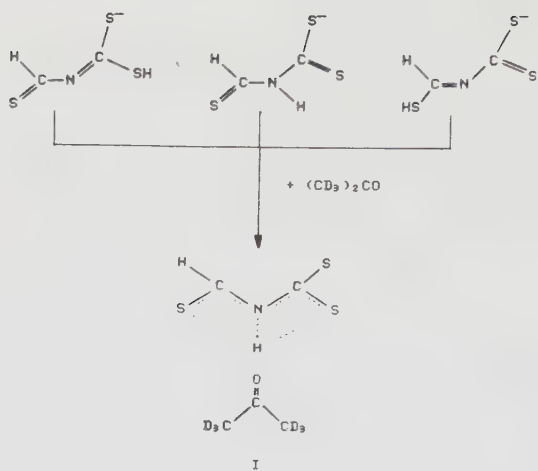
Da dieses Signal nur in Spektren mit Aceton- $d_6$  als Lösungsmittel auftritt, sollte es durch Wasserstoffbrücken zum Aceton verursacht werden.

Ausgehend von den möglichen Tautomeren und Konformeren des N-Thioformyldithiocarbamats erhält man 3 verschiedene Wasserstoffbrücken zum Carbonyl-Sauerstoff des Aceton- $d_6$  (s. S. 86).

Da es sich hierbei um Gleichgewichtsreaktionen handelt, führt die Konzentrationserhöhung des einen Reaktanden  $(CD_3)_2CO$  (Verdünnung der Proben) ebenfalls zur Verschiebung der Gleichgewichte nach I, II und III.



Die Signalaufspaltung mit steigender Temperatur ist auf eine Verschiebung der temperaturabhängigen Tautomerie- und Konformeren-Gleichgewichte zurückzuführen.

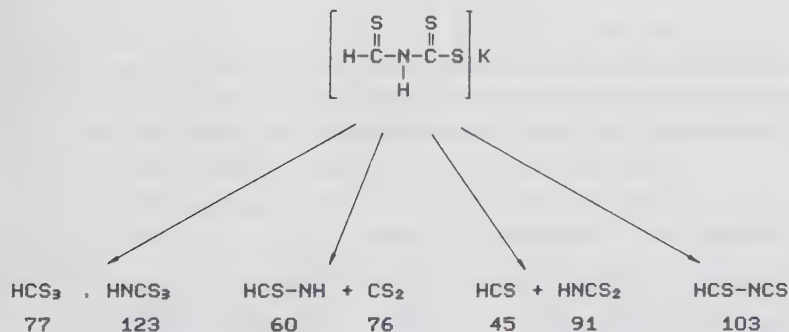


### 3.1.7. Massenspektren

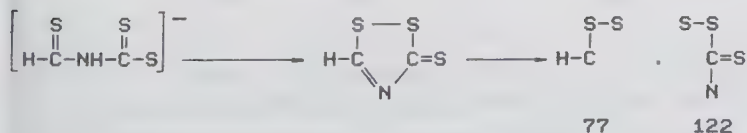
Tab.51:  $\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CS}-\text{H}]$ : Massenspektrum unter pyrolytischen Bedingungen ( $T = 80^\circ\text{C}$ ) und zugeordnete Fragmente.

| m/e | Hr[%] | Zuordnung                  | m/e | Hr[%] | Zuordnung                  |
|-----|-------|----------------------------|-----|-------|----------------------------|
| 123 | 26.4  | $\text{HNCS}_3^+$          | 76  | 71.8  | $\text{CS}_2^+$            |
| 122 | 15.3  | $\text{NCS}_3^+$           | 64  | 22.1  | $\text{S}_2^+$             |
| 110 | 12.3  |                            | 62  | 8.0   |                            |
| 105 | 46.0  |                            | 61  | 41.1  | $\text{HCSNH}_2^+$         |
| 104 | 7.4   |                            | 60  | 21.5  | $\text{HCSNH}^+$           |
| 103 | 19.0  | $\text{HCSNCS}^+$          | 59  | 13.5  | $\text{HNCS}^+$            |
| 92  | 29.4  | $\text{NH}_2\text{CS}_2^+$ | 58  | 12.3  | $\text{NCS}^+$             |
| 91  | 13.5  | $\text{HNCS}_2^+$          | 47  | 36.2  | $\text{HCS}^+ + 2\text{H}$ |
| 89  | 20.9  |                            | 46  | 60.7  | $\text{HCS}^+ + 1\text{H}$ |
| 80  | 20.2  |                            | 45  | 100.0 | $\text{HCS}^+$             |
| 79  | 9.8   |                            | 44  | 73.0  | $\text{CS}^+$              |
| 78  | 77.9  | $\text{HCS}_2\text{H}^+$   | 43  | 9.2   |                            |
| 77  | 45.4  | $\text{HCS}_2^+$           |     |       |                            |

#### mögliches Zerfallsschema



Die Massen bei  $m/e = 123$ ,  $122$  und  $77$  sind durch nachstehende Reaktionsfolge denkbar:

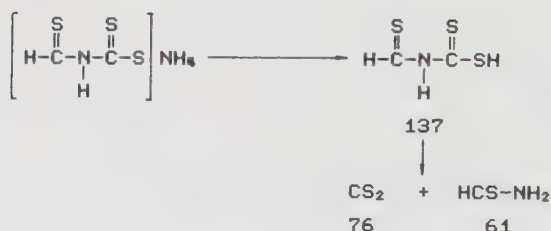


Tab.52:  $\text{NH}_4[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CS}-\text{H}]$ : Massenspektrum und zugeordnete Fragmente.

T = 20°C.

| m/e | Hr[%] | Zuordnung                                            | m/e | Hr[%] | Zuordnung          |
|-----|-------|------------------------------------------------------|-----|-------|--------------------|
| 139 | 2.3   | $\text{HCSNHCS}_2\text{H}^+ (34\text{S})$            | 62  | 40.1  |                    |
| 138 | 1.0   | $\text{HCSNHCS}_2\text{H}^+ (13\text{C}+34\text{S})$ | 61  | 100.0 | $\text{HCSNH}_2^+$ |
| 137 | 20.1  | $\text{HCSNHCS}_2\text{H}^+ (32\text{S})$            | 60  | 82.8  | $\text{HCSNH}^+$   |
| 103 | 57.0  | $\text{HCSNCS}^{++}$                                 | 59  | 47.1  | $\text{HCSN}^+$    |
| 78  | 47.9  | $\text{CS}_2^+ + 2\text{H}$                          | 58  | 23.7  | $\text{SCN}^+$     |
| 77  | 28.1  | $\text{CS}_2^+ + 1\text{H}$                          | 47  | 13.5  |                    |
| 76  | 91.1  | $\text{CS}_2^+$                                      | 46  | 23.7  |                    |
| 64  | 9.4   | $\text{S}_2^+$                                       | 45  | 66.9  | $\text{HCS}^+$     |
| 63  | 18.2  |                                                      | 44  | 70.8  | $\text{CS}^+$      |

mögliches Zerfallsschema



Wie beim  $\text{NH}_4[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CO}-\text{H}]$  ist auch hier die Entstehung der freien Säure durch Ammoniakabspaltung zu erklären:



Tab.53:  $\text{Ba}[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CO}-\text{H}]_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ : Massenspektrum und zugeordnete Fragmente. T= 20°C.

| m/e | Hr[%] | Zuordnung                                         | m/e | Hr[%] | Zuordnung                             |
|-----|-------|---------------------------------------------------|-----|-------|---------------------------------------|
| 77  | 12.0  | $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}_2^+$ | 46  | 47.5  | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}_2^+$ |
| 76  | 57.5  | $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}^+$   | 45  | 100.0 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^+$   |
| 59  | 20.0  | $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2^+$            | 44  | 27.5  | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^+$    |
| 58  | 50.0  | $\text{CH}_3\text{OCHCH}_2^+$                     | 43  | 52.5  | $\text{CH}_2\text{CHO}^+$             |
| 47  | 62.0  |                                                   | 42  | 20.0  |                                       |

Durch einen metastabilen Peak [189] bei m/e = 44.25 läßt sich beweisen, daß die Masse 58 aus 76 entstanden ist. Somit tritt bei 20°C noch keine Zersetzung des Bariumsalzes im Massenspektrometer, außer der Kristalllösungsmittelabspaltung, ein (vgl. auch Massenspektrum des  $\text{Ba}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]_2 \cdot 2\text{DMF}$ , Kap.4.1.7.; S.129).

### 3.1.8. Elektronenanregungsspektrum und Zerfall von $\text{K[S}_2\text{C-NH-CS-H]}$

#### in Wasser

Da sich Thioformyldithiocarbamate in wässriger Lösung zersetzen, wurden die Extinktionen  $E^\circ$  bei verschiedenen Konzentrationen durch kinetische Messungen ermittelt.

Zur Untersuchung der Zersetzung wurden 100 mg  $\text{K[S}_2\text{C-NH-CS-H]}$  in 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und 4 Tage bei  $20^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Nach Abdestillieren des Wassers bei  $20^\circ\text{C}$  im Vakuum wurde der blaßgelbe Rückstand IR-spektroskopisch untersucht. Das IR-Spektrum zeigt völlige Übereinstimmung mit dem des  $\text{K[S}_2\text{C-NH-CO-H]}$ .

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (gelöst in  $\text{DMSO-d}_6$  ( $\delta = 39.5$  ppm)) findet man folgende Signale : 164.0 ppm und 218.9 ppm ( $\text{K[S}_2\text{C-NH-CO-H]}$ : 164.6 ppm, 219.2 ppm. s. Kap. 2.1.6.: S.26).

Demnach ist folgende Zerfallsreaktion wahrscheinlich:



Unter der Annahme, daß es sich bei der Zersetzung um eine Reaktion 1. Ordnung handelt - infolge des großen Wasserüberschusses kann die Konzentration des Wassers als konstant angenommen werden - läßt sich folgende Gleichung anwenden:  $t$  = Zeit [s]

$E^\circ$  = Extinktion bei  $t = 0$

$$\ln E = \ln E^\circ - kt$$

$c^\circ$  = Konzentration bei  $t = 0$

$k$  = Geschwindigkeitskonstante [ $1/\text{s}$ ]

Tab.54:  $\text{K[S}_2\text{C-NH-CS-H]}$ : Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der Absorptionen bei 326.0 nm in  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $25^\circ\text{C}$ . kinetische Bestimmung der Extinktionen  $E^\circ$  zum Zeitpunkt des Lösens (s. Abb. 14).

| $c^\circ [\text{mol/l}]$                  | $3.40 \cdot 10^{-5}$ |         | $4.76 \cdot 10^{-5}$ | $5.73 \cdot 10^{-5}$ | $7.54 \cdot 10^{-5}$ |
|-------------------------------------------|----------------------|---------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                                           | $t [\text{s}]$       | $\ln E$ | $\ln E$              | $t [\text{s}]$       | $\ln E$              |
|                                           | 360                  | -0.039  | 0.286                | 420                  | 0.489                |
|                                           | 960                  | -0.128  | 0.199                | 1020                 | 0.432                |
|                                           | 1560                 | -0.211  | 0.122                | 1620                 | 0.375                |
|                                           | 2160                 | -0.288  | 0.039                | 2220                 | 0.322                |
|                                           | 2760                 | -0.357  | -0.030               | 2820                 | 0.270                |
|                                           | 3360                 | -0.454  | -0.094               | 3420                 | 0.215                |
| $E^\circ$                                 | 1.005                |         | 1.382                | 1.691                | 2.165                |
| $k [1/\text{s}]$                          | $1.35 \cdot 10^{-4}$ |         | $1.27 \cdot 10^{-4}$ | $0.91 \cdot 10^{-4}$ | $1.07 \cdot 10^{-4}$ |
| $\bar{k} [1/\text{s}]$                    | $1.15 \cdot 10^{-4}$ |         |                      |                      |                      |
| $t_{1/2} [\text{s}]$                      | 6030                 |         |                      |                      |                      |
| $\epsilon [1/\text{mol} \cdot \text{cm}]$ | 28200                |         |                      |                      |                      |

Zusätzlich wurde noch eine schwache Bande bei 467 nm (Schulter) bei hohen Konzentrationen beobachtet. Da bei den zur Messung erforderlichen Konzentrationen Trübungen und Gasblasen infolge Zersetzung auftraten, konnte der Extinktionskoeffizient nicht ermittelt werden. Verglichen mit dem S-Methylester der N-Thioformyl-dithiocarbamidsäure (Kap.3.3.5.: S. 112) sollte er zwischen 20 und 50 l/mol·cm liegen.

Sowohl die Lage der Absorptionsmaxima als auch ihre molaren Extinktionskoeffizienten sind erwartungsgemäß unabhängig von der Art des Kations.

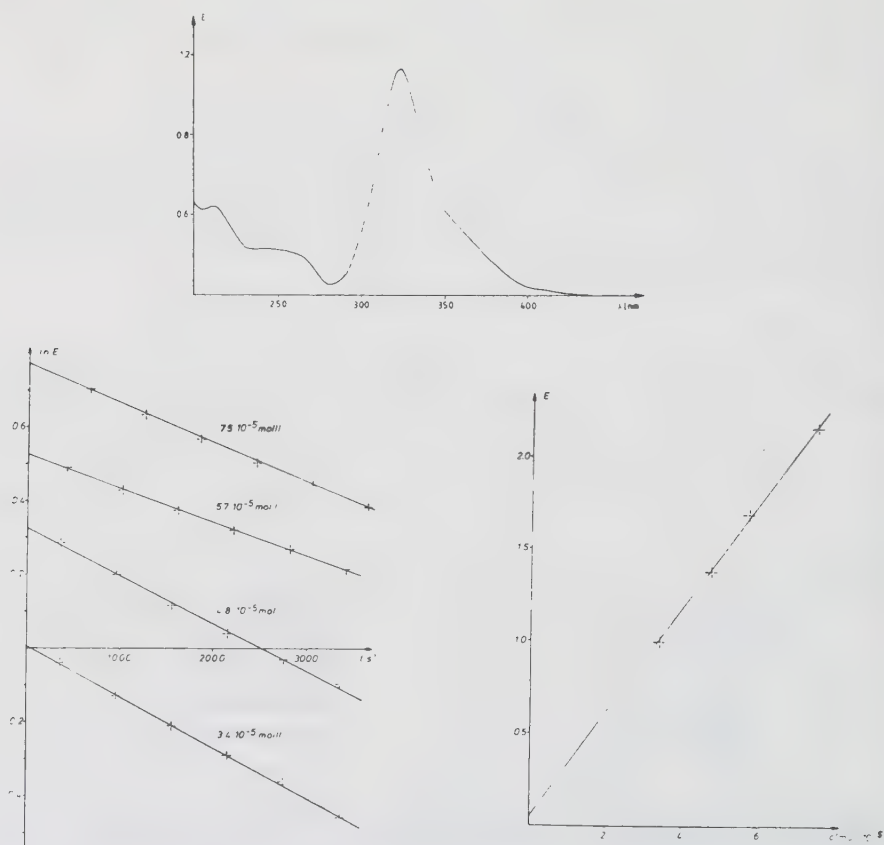


Abb.14:  $\text{K}[\text{S}_2\text{C-NH-CS-H}]$ : Elektronenanregungsspektrum, kinetische Bestimmung der  $E^0$ -Werte und Verdünnungsreihe. Die Absorptionen unterhalb von 280 nm sind auf die Zersetzungsprodukte zurückzuführen.

### 3.1.9. Röntgenstrukturanalyse von Tetra-n-butylammonium-N-thio- formyldithiocarbamat

#### I. Experimentelles zur Röntgenstrukturanalyse

Für die röntgenographische Untersuchung wurde ein stäbchenförmiger Einkristall mit den Abmessungen  $0.50 \times 0.18 \times 0.08$  mm auf einem Glasfaden mit Drehachse entlang der kristallographischen a-Achse fixiert.

Da Weißenbergfilmaufnahmen (Cu-K $\alpha$ -Strahlung; Ni-Filter;  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) und Precessionfilmaufnahmen (Mo-K-Strahlung; Zr-Filter;  $\lambda = 0.71068 \text{ \AA}$ ) des Kristalls triklin Geometrie zeigten, wurde er auf dem Diffraktometer triklin (pos. red.) vermessen. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte aus Diffraktometermessungen (kleinste Quadrateanpassung mit 25 hochindizierten Reflexen) bei 20°C (siehe Tab.55).

Vermessen wurden 6774 unabhängige Reflexe bis  $\theta = 27.50^\circ$  im  $\omega/2\theta$ -Scan auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD4 Enraf-Nonius) mit monochromatisierter Mo-Strahlung (Graphitmonochromator  $\lambda = 0.71068 \text{ \AA}$ ) bei 20°C.

Es zeigten 4525 Reflexe eine Intensität  $I < 2\sigma(I)$  und wurden als unmeßbar schwach eingestuft.

Somit stehen trotz der hohen Zahl unmeßbar schwacher Reflexe für die anisotrop/isotrope Verfeinerung von 23 Nichtwasserstoffatomen und für die isotrope Verfeinerung von 38 Wasserstoffatomen mit fixierten Temperaturkoeffizienten 7 Strukturaktoren pro Parameter zur Verfügung.

Die Meßdaten wurden den üblichen Korrekturen unterworfen, wobei auf eine Absorptionskorrektur verzichtet wurde ( $\mu = 2.87 \text{ l/cm}$ )

#### II. Gang der Strukturanalyse

Durch Anwendung direkter Methoden zur Phasenbestimmung (Programm MULTAN-78 [131]), wobei 150 Reflexe mit den größten E-Werten eingesetzt wurden, konnten die Lageparameter der Atome des N-Thioformyldithiocarbamat-anions sowie eines Teils des Tetrabutylammoniumkations ermittelt werden. Aus sukzessiven Vorzeichenrechnungen und Fourier-synthesen wurden die Positionen aller übrigen Nichtwasserstoffatome eindeutig bestimmt. Alle Atome besetzen die allgemeinen Punktlagen 2a: x, y, z; -x, -y, -z.

Tab.55:  $[\text{N}(\text{n-C}_8\text{H}_9)_4][\text{S}_2\text{C-NH-CS-H}]$ : Kristallographische Daten

|                              |                               |                           |
|------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| Kristallhabitus              | : stäbchenförmig              |                           |
| Kristallklasse               | : triklin                     |                           |
| Raumgruppe                   | : $P\bar{1}$ (Nr. 2)          |                           |
| Gitterkonstanten bei 20°C    | : $a = 9.694(2) \text{ \AA}$  | $\alpha = 63.03(3)^\circ$ |
|                              | : $b = 11.478(3) \text{ \AA}$ | $\beta = 66.42(2)^\circ$  |
|                              | : $c = 12.551(6) \text{ \AA}$ | $\gamma = 85.60(2)^\circ$ |
| Volumen der Elementarzelle   |                               |                           |
| bei 20°C                     | : $V = 1131.31 \text{ \AA}^3$ |                           |
| Molmasse                     | : 378.708 g/Mol               |                           |
| Anzahl der Formeleinheiten   |                               |                           |
| pro Elementarzelle           | : 2                           |                           |
| Dichte bei 20°C              | : $d(\text{rönt.}) = 1.112$   | g/cm <sup>3</sup>         |
|                              | : $d(\text{exp.}) = 1.072(5)$ | g/cm <sup>3</sup>         |
| Molvolumen                   | : 340.57 cm <sup>3</sup> /Mol |                           |
| Symmetriecode: I : (x, y, z) |                               |                           |
| II: (1-x, 1-y, 2-z)          |                               |                           |
| III : (1-x, -y, 2-z)         |                               |                           |
| IV : (-x, 1-y, 1-z)          |                               |                           |

Die Struktur ließ sich in 3 Cyclen mit isotropen und 3 Cyclen mit anisotropen Temperaturfaktoren ohne die H-Atome bis zu folgendem R-Faktor verfeinern:  $R = \sum (||\text{Fo}| - |\text{Fc}||) / \sum |\text{Fo}| = 0.096$

Eine anschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab die Positionen der Wasserstoffatome.

Die gefundenen Positionen der Wasserstoffatome stimmen gut mit den theoretisch ermittelten ( $d(\text{C-H}) = 1.00 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{H-C-H} = 109.48^\circ$ ) Positionen überein. Insbesondere wurde diese Übereinstimmung am Kohlenstoffatom C44 der gauche-Methylgruppe (s.u.) überprüft. Die Maxima der Elektronendichten in den Fourier-Synthesen liegen zwischen 40.0 und  $-3.2 \text{ e/\AA}^3$ , die der Differenz-Fourier-Synthese zwischen 0.9 und  $-0.7 \text{ e/\AA}^3$ . Nach Fixierung der Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome ergaben sich nach weiteren 5 Verfeinerungszyklen mit anisotropen Temperaturfaktoren folgende R-Werte:

$$R = 0.061 \quad R_w = \sqrt{(\sum w(|\text{Fo}| - |\text{Fc}|)^2) / \sum w \text{Fo}^2} = 0.042$$

mit  $1/w = \sigma(\text{Fo})^2 - 0.001|\text{Fo}|^2$

Alle Berechnungen erfolgten mit Hilfe des Programms SHELX-76 [151] auf der Rechenanlage HB 66/80 des Rechenzentrums der Universität Mainz. Die Abbildungen sind mit den Programmen PLUTO und PLFOUR [194] erstellt.

Tab.56:  $[N(n-C_4H_9)_4][S_2C-NH-CS-H]$ : Atomparameter und Koeffizienten der Temperaturfaktoren. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:  $\exp[-2\pi^2 \cdot (U_{11}h^2 \cdot a^2 + U_{22}k^2 \cdot b^2 + U_{33}l^2 \cdot c^2 + 2U_{23}kl \cdot b \cdot c + 2U_{13}hl \cdot a \cdot c + 2U_{12}hk \cdot a \cdot b)]$ . Aufgelistet sind die Atome eines zusammenhängenden Moleküls in der Symmetrieposition I. Symmetriecode und Nomenklatur siehe Abb. 15.

| ATOM | X           | Y          | Z          | U11       | U22       | U33       | U23        | U13        | U12        |
|------|-------------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| S1   | 0.6968( 1)  | 0.3237( 1) | 0.7514( 1) | 0.0532(8) | 0.091( 1) | 0.077( 1) | -0.0595(9) | -0.0230(8) | 0.0132(7)  |
| S2   | 0.5096( 1)  | 0.5200( 1) | 0.8177( 1) | 0.0603(9) | 0.078( 1) | 0.073( 1) | -0.0465(9) | -0.0325(8) | 0.0214(7)  |
| S3   | 0.7224( 2)  | 0.1889( 1) | 1.1511( 1) | 0.100( 1) | 0.060( 1) | 0.075( 1) | -0.0159(9) | -0.044( 1) | 0.0027(9)  |
| C1   | 0.6123( 5)  | 0.3933( 5) | 0.8490( 5) | 0.032( 2) | 0.063( 3) | 0.058( 3) | -0.032( 2) | -0.015( 2) | -0.001( 2) |
| N1   | 0.6253( 4)  | 0.3450( 4) | 0.9690( 4) | 0.052( 2) | 0.052( 2) | 0.058( 3) | -0.030( 2) | -0.021( 2) | 0.006( 2)  |
| C2   | 0.6972( 6)  | 0.2428( 5) | 1.0170( 5) | 0.059( 3) | 0.053( 3) | 0.067( 4) | -0.031( 3) | -0.017( 3) | -0.001( 2) |
| N2   | 0.2276( 3)  | 0.2852( 3) | 0.7250( 3) | 0.030( 2) | 0.034( 2) | 0.045( 2) | -0.018( 2) | -0.012( 1) | 0.002( 1)  |
| C11  | 0.2104( 5)  | 0.4182( 4) | 0.7228( 5) | 0.037( 2) | 0.038( 2) | 0.046( 3) | -0.018( 2) | -0.014( 2) | 0.003( 2)  |
| C12  | 0.0551( 5)  | 0.4372( 4) | 0.8054( 5) | 0.042( 2) | 0.044( 3) | 0.046( 3) | -0.019( 2) | -0.014( 2) | 0.004( 2)  |
| C13  | 0.0600( 5)  | 0.5759( 5) | 0.7906( 5) | 0.046( 3) | 0.050( 3) | 0.057( 3) | -0.030( 2) | -0.021( 2) | 0.007( 2)  |
| C14  | -0.0922( 7) | 0.6042( 6) | 0.8636( 7) | 0.066( 4) | 0.061( 4) | 0.083( 4) | -0.049( 3) | -0.025( 3) | 0.015( 3)  |
| C21  | 0.1836( 5)  | 0.1741( 4) | 0.8631( 4) | 0.043( 2) | 0.035( 2) | 0.042( 3) | -0.010( 2) | -0.014( 2) | -0.001( 2) |
| C22  | 0.2730( 6)  | 0.1804( 5) | 0.9356( 5) | 0.050( 3) | 0.049( 3) | 0.049( 3) | -0.017( 2) | -0.024( 2) | 0.005( 2)  |
| C23  | 0.2073( 8)  | 0.0689( 6) | 1.0759( 6) | 0.094( 4) | 0.054( 3) | 0.061( 4) | -0.017( 3) | -0.043( 3) | 0.006( 3)  |
| C24  | 0.2964(11)  | 0.0627( 8) | 1.1532( 8) | 0.133( 7) | 0.083( 5) | 0.072( 5) | -0.024( 4) | -0.060( 5) | 0.015( 5)  |
| C31  | 0.3946( 5)  | 0.2934( 5) | 0.6382( 5) | 0.030( 2) | 0.044( 3) | 0.053( 3) | -0.023( 2) | -0.008( 2) | 0.000( 2)  |
| C32  | 0.4444( 5)  | 0.1733( 5) | 0.6216( 6) | 0.045( 3) | 0.043( 3) | 0.063( 3) | -0.023( 2) | -0.008( 2) | 0.004( 2)  |
| C33  | 0.6081( 7)  | 0.2021( 6) | 0.5246( 6) | 0.050( 3) | 0.076( 4) | 0.076( 4) | -0.046( 3) | -0.016( 3) | 0.013( 3)  |
| C34  | 0.6686( 7)  | 0.0876( 7) | 0.5050( 7) | 0.064( 4) | 0.084( 5) | 0.077( 4) | -0.050( 4) | -0.022( 3) | 0.026( 3)  |
| C41  | 0.1233( 5)  | 0.2553( 5) | 0.6732( 5) | 0.038( 2) | 0.051( 3) | 0.053( 3) | -0.028( 2) | -0.019( 2) | 0.005( 2)  |
| C42  | 0.1468( 7)  | 0.3529( 6) | 0.5364( 6) | 0.075( 4) | 0.061( 4) | 0.055( 3) | -0.023( 3) | -0.036( 3) | 0.013( 3)  |
| C43  | 0.0547( 8)  | 0.3025( 7) | 0.4893( 7) | 0.083( 4) | 0.089( 5) | 0.072( 4) | -0.049( 4) | -0.048( 4) | 0.036( 4)  |
| C44  | 0.1054(11)  | 0.1888( 9) | 0.4653(10) | 0.131( 7) | 0.094( 6) | 0.117( 7) | -0.065( 5) | -0.079( 7) | 0.039( 6)  |

Tab.56: Fortsetzung

| ATOM | X           | Y           | Z          | U11    |
|------|-------------|-------------|------------|--------|
| H1   | 0.5839(62)  | 0.3896(57)  | 1.0168(57) | 0.0800 |
| H2   | 0.7293(61)  | 0.2087(58)  | 0.9587(54) | 0.0800 |
| H111 | 0.2921(62)  | 0.4386(52)  | 0.7462(51) | 0.0800 |
| H112 | 0.2394(61)  | 0.4754(58)  | 0.6347(57) | 0.0800 |
| H121 | -0.0219(64) | 0.4200(54)  | 0.7817(55) | 0.0800 |
| H122 | 0.0242(62)  | 0.3784(59)  | 0.8934(57) | 0.0800 |
| H131 | 0.1351(61)  | 0.5907(53)  | 0.8247(53) | 0.0800 |
| H132 | 0.1031(61)  | 0.6405(56)  | 0.6964(57) | 0.0800 |
| H141 | -0.0756(61) | 0.6830(60)  | 0.8671(54) | 0.0800 |
| H142 | -0.1462(64) | 0.5289(60)  | 0.9691(58) | 0.0800 |
| H143 | -0.1686(65) | 0.5935(58)  | 0.8480(57) | 0.0800 |
| H211 | 0.2698(64)  | 0.1670(54)  | 0.9159(54) | 0.0800 |
| H212 | 0.2024(59)  | 0.0948(58)  | 0.8478(52) | 0.0800 |
| H221 | 0.3748(64)  | 0.1672(54)  | 0.8871(55) | 0.0800 |
| H222 | 0.2692(63)  | 0.2612(59)  | 0.9335(55) | 0.0800 |
| H231 | 0.0976(66)  | 0.0817(55)  | 1.1192(55) | 0.0800 |
| H232 | 0.2015(67)  | 0.0000(61)  | 1.0703(60) | 0.0800 |
| H241 | 0.2463(61)  | -0.0154(61) | 1.2432(60) | 0.0800 |
| H242 | 0.3102(64)  | 0.1455(60)  | 1.1536(56) | 0.0800 |
| H243 | 0.3960(67)  | 0.0468(60)  | 1.1052(59) | 0.0800 |
| H311 | 0.4119(62)  | 0.3657(59)  | 0.5592(58) | 0.0800 |
| H312 | 0.4450(61)  | 0.3253(57)  | 0.6725(54) | 0.0800 |
| H321 | 0.4391(60)  | 0.0984(59)  | 0.7068(56) | 0.0800 |
| H322 | 0.3900(64)  | 0.1404(58)  | 0.5972(56) | 0.0800 |
| H331 | 0.6127(69)  | 0.2565(62)  | 0.4502(58) | 0.0800 |
| H332 | 0.6635(62)  | 0.2377(58)  | 0.5512(55) | 0.0800 |
| H341 | 0.7691(66)  | 0.1073(56)  | 0.4410(57) | 0.0800 |
| H342 | 0.6302(65)  | 0.0671(58)  | 0.4567(57) | 0.0800 |
| H343 | 0.6637(61)  | 0.0115(57)  | 0.5925(58) | 0.0800 |
| H411 | 0.1410(60)  | 0.1646(58)  | 0.6847(54) | 0.0800 |
| H412 | 0.0207(64)  | 0.2467(54)  | 0.7438(54) | 0.0800 |
| H421 | 0.1079(66)  | 0.4265(59)  | 0.5403(57) | 0.0800 |
| H422 | 0.2556(65)  | 0.3758(55)  | 0.4719(55) | 0.0800 |
| H431 | -0.0536(66) | 0.2831(57)  | 0.5510(58) | 0.0300 |
| H432 | 0.0660(63)  | 0.3707(59)  | 0.4087(57) | 0.0800 |
| H441 | 0.0438(62)  | 0.1574(55)  | 0.4306(56) | 0.0800 |
| H442 | 0.0828(72)  | 0.1178(62)  | 0.5394(61) | 0.0800 |
| H443 | 0.1947(67)  | 0.2012(71)  | 0.4360(69) | 0.0800 |

### III. Beschreibung der Struktur

#### Anordnung der Moleküle im Kristallverband

Im Kristallverband des Tetra-n-butylammonium-N-thioformyldithiocarbamat liegen dimere Thioformyldithiocarbamat-Ionen vor. Diese werden durch Wasserstoffbrücken zwischen zwei symmetrieäquivalenten Anionen gebildet. Deren intermolekularer S-N-Abstand ist mit  $3.45 \text{ \AA}$  im Vergleich zu bislang gefundenen Abständen (Literatur (Tab.15, 17 auf S. 39 u. 40):  $3.36\text{-}3.70 \text{ \AA}$ ) recht kurz und die N-H...S-Brücke ist mit einem Bindungswinkel von  $168^\circ$  nahezu linear (vgl. Tab. 65). Die so gebildeten Dimeren sind planar (Tab.61) und ordnen sich schichtenförmig entlang der Diagonalen der kristallographischen ab-Ebene an (Abb.15-19). Zwischen den Dimeren bestehen keine starken Wechselwirkungen.

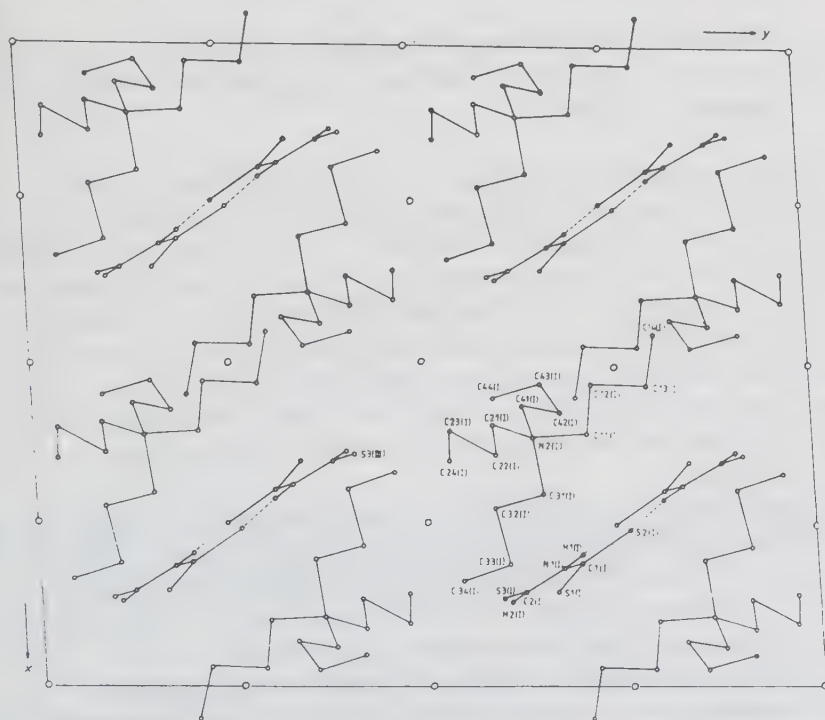


Abb.15:  $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4][\text{S}_2\text{C-NH-CS-H}]$ : Projektion von vier Elementarzellen auf die ab-Ebene. Nomenklatur der Ionen. Die in der Mitte der Wasserstoffbrücken liegenden Symmetriezentren o sind der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet. Symmetriecode siehe Tab.55.

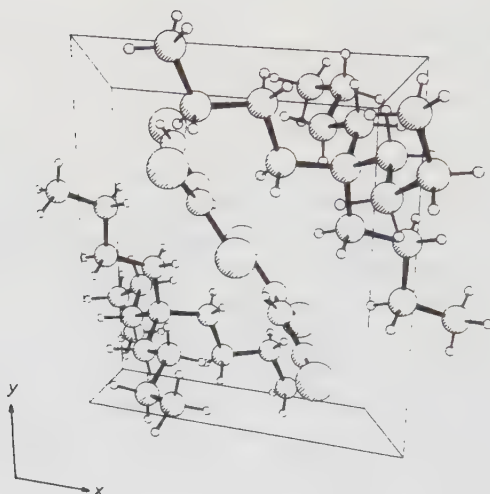


Abb.16:  $[N(n-C_4H_9)_4][S_2C-NH-CS-H]$ : Perspektivische Darstellung der Elementarzelle. Blickrichtung entlang der kristallographischen c-Achse.

Die Tetra-n-butylammoniumkationen ordnen sich mit zwei n-Butylketten (C11-C14 und C31-C34) ungefähr parallel zu den Wasserstoffbrückenringen an (Tab.61, Abb.15. u. 16.). In der n-Butylkette C41-C44 ist aus sterischen Gründen (s.u.) das Kohlenstoffatom C44 aus der all-trans-Position in die gauche-Position herausgedreht. Die Kation-Anion-Abstände zwischen den Atomen N2 und S1 sowie N2 und S2 sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang (4.76 Å, vgl. Tab.65.). Der Abstand N2-S3 ist mit 4.98 Å deutlich länger. Der positiv geladene Stickstoff wird somit symmetrisch von der  $CS_2$ -Gruppe koordiniert.

Für die Atome C24, C44 und S3 findet man einen deutlich größeren Temperaturkoeffizienten U11 als für die übrigen Atome (Tab.56.). Bei allen drei Atomen handelt es sich um Endatome, die keine intermolekularen Wechselwirkungen eingehen. Gemäß Abb.15. sollten sie in x-Richtung die größte Bewegungsfreiheit haben.

Übereinstimmend mit dem Vorliegen von dimeren Aggregaten im Kristallverband findet man bei kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in  $CHBr_3$  für die vorliegende Verbindung das doppelte Molekulargewicht (s. Kap.3.1.3.; S. 75).

Da die Kristalle aus  $CHCl_3$  durch Ausfällen mit Diethylether gezüchtet wurden, liegt die Vermutung nahe, daß auch in Lösung ähnliche dimeren Aggregate vorliegen (s. auch Kap.3.1.6.; S. 80).

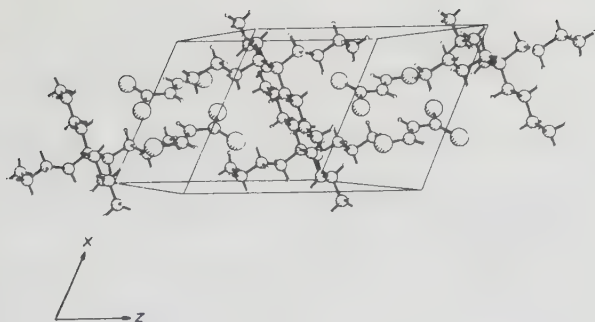


Abb.17:  $[N(n-C_4H_9)_4][S_2C-NH-CS-H]$ : Perspektivische Darstellung der Elementarzelle. Blickrichtung entlang der kristallographischen b-Achse

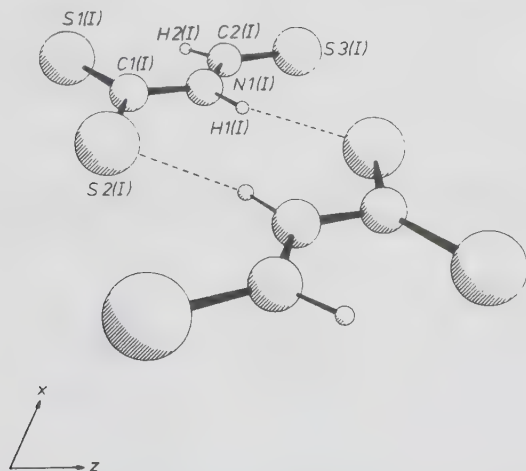


Abb.18:  $[N(n-C_4H_9)_4][S_2C-NH-CS-H]$ : Wasserstoffbrückenring. Blickrichtung entlang der kristallographischen b-Achse. Symmetriecode siehe Tab.55.

# Das Thioformyldithiocarbamat-Anion

Das Anion ist praktisch planar gebaut (Tab.60, Abb.18). Die Abweichungen von der besten Ebene liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Die Summe der Bindungswinkel um die Atome C1, N1 und C2 betragen im Bereich der Fehlergrenzen  $360^\circ$  (Tab.58). Die Torsionswinkel (Tab.59) stehen in Einklang mit den Ebenenergebnissen. Die Abstände C1-S2 und C1-S3 stimmen mit den in der Literatur gefundenen Werten gut überein (Tab.57).

Auch der Unterschied in den C-S-Bindungslängen ( $\Delta C-S = 0.01 \text{ \AA}$ ) liegt im Bereich der Literaturwerte (Tab.22: S.43:  $\Delta C-S = 0.01-0.02 \text{ \AA}$ ), unterscheidet sich jedoch deutlich vom Kalium-N-formyldithiocarbamat ( $\Delta C-S = 0.03-0.06 \text{ \AA}$ ) (vgl. Kap.2.1.9.).

Tab.57:  $[N(n-C_4H_9)_4][S_2C-NH-CS-H]$ : Interatomare Abstände [in  $\text{\AA}$ ] mit Standardabweichungen im Thioformyldithiocarbamat-Anion.

|       |          |       |           |
|-------|----------|-------|-----------|
| S1-C1 | 1.671(7) | N1-H1 | 0.915(77) |
| S2-C1 | 1.683(5) | C2-S3 | 1.624( 8) |
| C1-N1 | 1.406(9) | C2-H2 | 0.919(78) |
| N1-C2 | 1.340(8) |       |           |

Tab.58:  $[N(n-C_4H_9)_4][S_2C-NH-CS-H]$ : Bindungswinkel [in Grad] mit Standardabweichungen im Thioformyldithiocarbamat-Anion.

|          |            |          |            |
|----------|------------|----------|------------|
| S1-C1-S2 | 125.9(0.4) | H1-N1-C2 | 117.4(4.1) |
| S1-C1-N1 | 119.3(0.4) | N1-C2-S3 | 127.3(0.6) |
| S2-C1-N1 | 114.8(0.5) | N1-C2-H2 | 106.0(3.8) |
| C1-N1-H1 | 116.7(4.0) | S3-C2-H3 | 126.7(3.8) |
| C1-N1-C2 | 125.8(0.6) |          |            |

Tab.59:  $[N(n-C_4H_9)_4][S_2C-NH-CS-H]$ : Torsionswinkel [in Grad] mit Standardabweichungen im Thioformyldithiocarbamat-Anion.

|             |            |             |            |
|-------------|------------|-------------|------------|
| S1-C1-N1-C2 | -2.2(0.7)  | C1-N1-C2-S3 | 176.5(0.4) |
| S1-C1-N1-H1 | 175.4(4.0) | C1-N1-C2-H2 | -3.7(3.7)  |
| S2-C1-N1-C2 | 177.9(0.5) | H1-N1-C2-S3 | -1.1(4.1)  |
| S2-C1-N1-H1 | -4.5(4.0)  | H1-N1-C2-H2 | 174.6(3.9) |

Tab.60:  $[N(n-C_4H_9)_4][S_2C-NH-CS-H]$ : Abstände [in Å] der Atome von der besten Ebene durch das Anion mit den Atomen S1, S2, N1, C2, S3, H1, H2 in der Symmetrieposition I mit Standardabweichungen.

$$\text{Least-Squares-Ebene: } 0.744x + 0.488y - 0.457z = 8.289$$

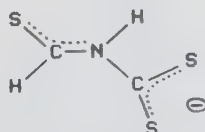
| Atom | Atomabstand | Atom | Atomabstand |
|------|-------------|------|-------------|
| S1   | 0.062( 2)   | C2   | -0.021( 6)  |
| S2   | -0.033( 2)  | S3   | 0.041( 2)   |
| C1   | 0.007( 5)   | H1   | 0.028(58)   |
| N1   | -0.007( 5)  | H2   | -0.077(58)  |

Tab.61:  $[N(n-C_4H_9)_4][S_2C-NH-CS-H]$ : Planarität des durch Wasserstoffbrücken aufgebauten 8-gliedrigen Ringes (aus zwei äquivalenten Thioformyldithiocarbamat-Anionen): Abstände der Atome [in Å] von der Ebene durch die Atome: N1(I), C1(I), S2(I), H1(I), N1(II), C1(II), S2(II), H1(II). Symmetriecode siehe Tab.55.

$$\text{Least-Squares-Ebene: } 0.749x + 0.446y - 0.490z = 7.65$$

| Atom | Atomabstand | Atom    | Atomabstand |
|------|-------------|---------|-------------|
| N1   | -0.018( 5)  | C11(I)  | -2.967(5)   |
| C1   | 0.030( 5)   | C13(I)  | -3.022(5)   |
| S2   | -0.022( 2)  | C31(I)  | -2.495(5)   |
| H1   | 0.008(57)   | C33(I)  | -1.652(7)   |
| N1   | 0.018( 4)   | C11(II) | 3.067(5)    |
| C1   | -0.030( 5)  | C13(II) | 3.122(5)    |
| S2   | 0.022( 2)   | C31(II) | 2.595(5)    |
| H1   | -0.008(57)  | C33(II) | 1.752(7)    |

Die sehr unterschiedlichen Bindungslängen C1-N1 und C2-N1 sowie der stark verkürzte C2-S3-Abstand (Tab.57, Literaturwerte: Tab.67) deuten auf folgende Struktur mit zwei näherungsweise getrennten elektronischen Systemen hin:



## Das Tetra-n-butylammonium-Kation

Drei n-Butylgruppen des Kations liegen in der energetisch bevorzugten all-trans-Konformation vor [60], während das C44-Atom in der vierten n-Butylgruppe in die gauche Konformation gedreht ist (Tab.64, Torsionswinkel C41-C42-C43-C44:  $-69.4^\circ$ ). Die Tabelle 67 gibt einen Überblick über einige bislang veröffentlichte Strukturen mit Tetra-n-butylammonium-Kationen. FORRESTER et al. [57] fanden im  $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4]_2[\text{Co}(\text{C}_8\text{N}_2\text{S}_2)_2]$  die gleiche Konformation des Kations wie im vorliegenden Fall.

Nach GABEL et al. [60] wird im Tetrabutylammoniumion am häufigsten die energetisch bevorzugte all-anti-Konformation gefunden. Strukturen mit anti- und gauche-n-Butylketten zeigen entweder Disorder oder große Temperaturkoeffizienten insbesondere der terminalen Methylgruppen. Letzteres trifft auf die Atome C24 und C44 zu (Tab. 56). Das C44-Atom kann aus sterischen Gründen die trans-Position nicht einnehmen, da der Abstand zu seinem nächsten Nachbarn dann zu gering wird (vgl. Tab 66). Alle übrigen intermolekularen C-C-Abstände in der vorliegenden Struktur liegen zwischen 3.7 und 4.0 Å. Die Daten des Kations (C-N, C-C-Abstände sowie Bindungs- und Torsionswinkel) stimmen ansonsten gut mit den in der Literatur gefundenen Werten überein (Tab.62.63.68).

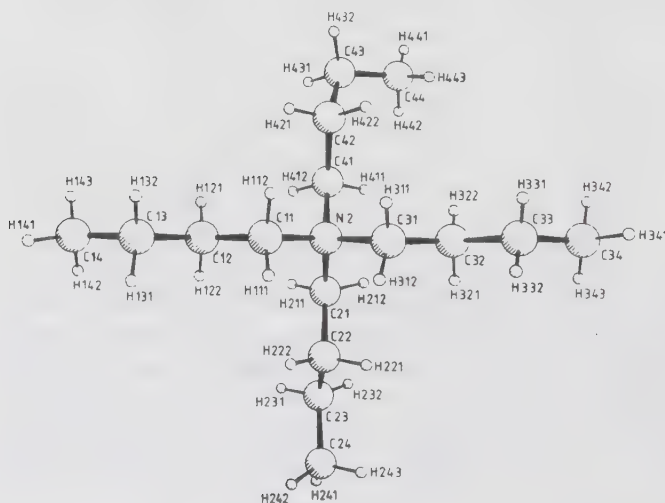


Abb.19:  $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4][\text{S}_2\text{C-NH-CS-H}]$ : Das Tetrabutylammoniumion.  
Blickrichtung senkrecht auf die n-Butylketten.

Tab.62:  $[N(n-C_4H_9)_4][S_2C-NH-CS-H]$ : Interatomare Abstände [in Å]  
mit Standardabweichungen im Tetrabutylammonium-Kation.

|          | n = 1     | n = 2     | n = 3     | n = 4     |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Cn1-N2   | 1.517( 7) | 1.516( 6) | 1.529( 5) | 1.532( 9) |
| Cn2-Cn1  | 1.514( 7) | 1.513(11) | 1.501( 9) | 1.496( 8) |
| Cn3-Cn2  | 1.519( 9) | 1.519( 9) | 1.526( 7) | 1.514(14) |
| Cn4-Cn3  | 1.518( 9) | 1.513(16) | 1.480(12) | 1.474(15) |
| Cn1-Hn11 | 1.022(76) | 1.021(54) | 0.918(54) | 0.995(69) |
| Cn1-Hn12 | 0.924(76) | 1.001(75) | 0.947(84) | 1.007(53) |
| Cn2-Hn21 | 0.970(79) | 0.973(56) | 1.207(56) | 0.911(70) |
| Cn2-Hn22 | 0.925(56) | 0.913(75) | 0.883(85) | 1.002(52) |
| Cn3-Hn31 | 1.038(78) | 1.017(58) | 0.841(63) | 0.991(53) |
| Cn3-Hn32 | 0.990(52) | 0.834(83) | 0.931(84) | 0.924(56) |
| Cn4-Hn41 | 0.921(78) | 1.031(50) | 0.943(52) | 1.030(84) |
| Cn4-Hn42 | 1.080(50) | 0.973(79) | 0.940(88) | 0.868(55) |
| Cn4-Hn43 | 0.909(80) | 0.967(61) | 1.032(82) | 0.788(62) |

Tab.63:  $[N(n-C_4H_9)_4][S_2C-NH-CS-H]$ : Bindungswinkel [in Grad] mit  
Standardabweichungen im Tetrabutylammonium-Kation.

|            |          |            |          |
|------------|----------|------------|----------|
| C11-N2-C21 | 111.9(4) | C21-N2-C31 | 111.4(4) |
| C11-N2-C31 | 105.3(4) | C21-N2-C41 | 105.7(4) |
| C11-N2-C41 | 111.4(4) | C31-N2-C41 | 111.2(5) |

|             | n = 1    | n = 2    | n = 3    | n = 4    |
|-------------|----------|----------|----------|----------|
| N2-Cn1-Cn2  | 117.0(4) | 115.9(4) | 116.9(4) | 115.3(5) |
| Cn1-Cn2-Cn3 | 109.3(4) | 109.7(6) | 109.9(5) | 110.3(5) |
| Cn2-Cn3-Cn4 | 112.9(5) | 113.2(6) | 113.7(5) | 116.1(8) |

Tab.64:  $[N(n-C_4H_9)_4][S_2C-NH-CS-H]$ : Torsionswinkel [in Grad] mit Standardabweichungen im Tetra-n-butylammonium-Kation.

|                 |           |                 |           |
|-----------------|-----------|-----------------|-----------|
| C11-N2-C21-C22  | -59.3(6)  | C31-N2-C11-C12  | -178.0(5) |
| C11-N2-C31-C32  | -179.5(6) | C31-N2-C21-C22  | 58.3(7)   |
| C11-N2-C41-C42  | 58.5(6)   | C31-N2-C41-C42  | -58.6(6)  |
| C21-N2-C11-C12  | -56.8(7)  | C41-N2-C11-C12  | 61.3(6)   |
| C21-N2-C31-C32  | 59.0(8)   | C41-N2-C21-C22  | 179.3(5)  |
| C21-N2-C41-C42  | -179.8(5) | C41-N2-C31-C32  | -58.7(6)  |
| N2-C11-C12-C13  | 179.7(5)  | N2-C31-C32-C33  | 175.3(6)  |
| C11-C12-C13-C14 | 179.0(6)  | C31-C32-C33-C34 | 178.3(7)  |
| N2-C21-C22-C23  | 175.4(5)  | N2-C41-C42-C43  | 171.5(5)  |
| C21-C22-C23-C24 | 176.4(6)  | C41-C42-C43-C44 | -69.4(7)  |

Tab.65:  $[N(n-C_4H_9)_4][S_2C-NH-CS-H]$ : Inter- und intramolekulare S-N- und S-H-Abstände [in Å] und Bindungswinkel [in Grad] mit Standardabweichungen. Symmetriecode siehe Tab.55.

|                     |            |
|---------------------|------------|
| S1(I)-H2(I)         | 2.467(66)  |
| S2(I)-H1(II)        | 2.551(79)  |
| S2(I)-N1(II)        | 3.452( 7)  |
| N1(II)-H1(II)-S2(I) | 168.2(5.5) |
| N2(I)-S2(I)         | 4.755( 6)  |
| N2(I)-S1(I)         | 4.758( 5)  |
| N2(I)-S3(III)       | 4.980( 5)  |

Tab.66:  $[N(n-C_4H_9)_4][S_2C-NH-CS-H]$ : Intermolekulare Abstände [in Å] vom Kohlenstoffatom C44 in der gefundenen gauche-Position und in der berechneten trans-Position mit Standardabweichungen. Symmetriecode siehe Tab.55.

|               | C44 (gauche,<br>gefunden) | C44 (trans,<br>berechnet) |
|---------------|---------------------------|---------------------------|
| C44(I)-S1(II) | 4.869(11)                 | 3.160                     |
| -C1(II)       | 6.455(13)                 | 3.426                     |
| -C11(IV)      | 5.413(11)                 | 3.342                     |
| -C12(IV)      | 4.730(11)                 | 2.807                     |
| -C13(IV)      | 5.621(13)                 | 3.132                     |

Tab.67: C-S- und C-N-Abstände [in Å] und N-C-S-Bindungswinkel [in Grad] in Thioamiden.

| Verbindung             | Lit.  | d(C-S)    | d(C-N)    | ∠N-C-S   |
|------------------------|-------|-----------|-----------|----------|
| Allylthioharnstoff     | [ 45] | 1.656(10) | 1.354(10) | 121 (1)  |
| Dithiobiuret           | [137] | 1.691( 5) | 1.344( 8) | 118.4(2) |
|                        |       | 1.701( 5) | 1.332( 3) | 118.2(3) |
| 2-Thioformamidopyridin | [ 44] | 1.657( 4) | 1.325( 4) | -        |
| Thioharnstoff          | [130] | 1.716( 8) | 1.332( 6) | -        |
| Thiosemicarbazid       | [ 6]  | 1.707( 2) | 1.326( 2) | -        |

Tab.68: Abstände [in Å] und Bindungswinkel [in Grad] in Tetra-n-butylammonium-Kationen.

| Nr | Lit. | Typ                 | R-Wert   | d(N-C)            | d(C-C)            | ∠N-C <sub>α</sub> -C <sub>β</sub> |
|----|------|---------------------|----------|-------------------|-------------------|-----------------------------------|
| 1  | [ 3] | 4t                  | 9.4/8.0  | 1.49(3) -1.62(3)  | 1.44(4) -1.63(4)  | 109(2) -114(2)                    |
| 2  | [ 4] | 4t                  | 7.5/10.1 | 1.511(6)-1.528(7) | 1.49(1) -1.519(7) | 115.2(4)-116.6(4)                 |
| 3  | [ 7] | 4t                  | 5.6/6.9  | 1.52(2) -1.55(1)  | 1.47(2) -1.54(2)  | 114.9(8)-116.6(7)                 |
| 4  | [10] | 4t                  | 10.4     | 1.51(2) -1.54(2)  | 1.47(2) -1.62(2)  | 112(1) -117(1)                    |
| 5  | [ 6] | 2t.2g <sup>1)</sup> | 5.5/4.9  | 1.53(1) -1.51(1)  | 1.43(2) -1.53(2)  | 114.7(6)-117.5(7)                 |
| 6  | [ 8] | 2t.2g <sup>2)</sup> | 4.6/6.4  | 1.511(4)-1.529(3) | 1.300(9)-1.535(6) | 115.7(2)-117.1(3)                 |
| 7  | [ 2] | 3t.1d               | 6.8/7.5  | 1.507(9)-1.522(8) | 1.492(8)-1.56(2)  | 116.4(5)-118.2(5)                 |
| 8  | [ 5] | 3t.1d               | 10.7/5.7 | 1.47(4) -1.60(5)  | 1.46(9) -1.63(5)  | 104(3) -113(3)                    |
| 9  | [11] | 3t.1d               | 4.3      | 1.51(2) -1.52(2)  | 1.444(2)-1.56(2)  | 114.8(9)-116(1)                   |
| 10 | [ 9] | 3t.1g <sup>4)</sup> | 9.0      | 1.51(1) -1.53(1)  | 1.48(1) -1.54(1)  | 114(1) -115.7(5)                  |
| 11 | [ 6] | 3t.1g               | 6.1/6.0  | 1.512(7)-1.532(9) | 1.47(2) -1.526(7) | 115.3(5)-117.0(4)                 |

| Nr | C <sub>α</sub> -C <sub>β</sub> -C <sub>γ</sub> |           | C <sub>β</sub> -C <sub>γ</sub> -C <sub>δ</sub> |                         | ∠C-N-C   |           |
|----|------------------------------------------------|-----------|------------------------------------------------|-------------------------|----------|-----------|
| 1  | 103(2)                                         | -108(2)   | 104(2)                                         | -112(2)                 | 103(2)   | -113(2)   |
| 2  | 109.9(6)                                       | -113.5(7) | 111.3(5)                                       | -112.9(7)               | 107.8(4) | -111.9(4) |
| 3  | 110.5(9)                                       | -111.8(9) | 111(1)                                         | -115(1)                 | 106.4(7) | -111.6(7) |
| 4  | 105(1)                                         | -110(1)   | 109(2)                                         | -112(2)                 | 104.6(9) | -112.4(9) |
| 5  | 111.0(8)                                       | -112.5(8) | 113(1)                                         | -118(1)                 | 105.8(5) | -111.5(2) |
| 6  | 108.4(3)                                       | -111.9(3) | 113.1(3)                                       | -117.7(6)               | 105.1(2) | -111.8(2) |
| 7  | 109.2(7)                                       | -110.5(5) | 112.0(9)                                       | -116.0(6) <sup>3)</sup> | 106.0(4) | -111.9(5) |
| 8  | 102(3)                                         | -107(4)   | 106(4)                                         | -120(4)                 | 104(3)   | -116(3)   |
| 9  | 106(2)                                         | -115(1)   | 113.0 <sup>5)</sup>                            | -116(1)                 | 105.8(8) | -111.2(8) |
| 10 | 108.9(6)                                       | -111.4(7) | 113.3(8)                                       | -114.3(8)               | 106.3(5) | -111.7(5) |
| 11 | 109.3(4)                                       | -110.3(5) | 112.9(5)                                       | -116.1(6)               | 105.3(4) | -111.9(4) |

[N(C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub>-C<sub>γ</sub>-C<sub>δ</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>

t = anti(trans)-Konformation

g = gauche-Konformation

d = Disorder

1) Torsionswinkel der gauche-Ketten: -76(1)°, -80(1)°

2) Torsionswinkel der gauche-Ketten: 40.2(5)°, -24.4(5)°

3) Angaben ohne die ungeordnete C-Position

4) Torsionswinkel der gauche-Kette: 71.6°

5) dC<sub>γ</sub>-C<sub>δ</sub> wurde fixiert

6) eigene Messung

Wie im Kalium-N-formyldithiocarbamat findet man beim Tetrabutylammonium-N-thioformyldithiocarbamat Wasserstoffbrücken, die jedoch auf die  $\text{-HN-CS}_2$ -Gruppierung beschränkt sind. Das Thioformyl-S-Atom geht keine intermolekularen Wechselwirkungen ein. Die dimeren elektrisch neutralen Aggregate, bestehend aus 2  $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4]^+$ -Kationen und 2  $[\text{S}_2\text{C-NH-CS-H}]^-$ -Anionen liegen wahrscheinlich auch dann vor, wenn die Verbindung in Chlorform gelöst wird. Beim Einbau in den Kristallverband ist eine raumsparende Stapelung der Dimeren nur möglich, wenn eine der endständigen Methylgruppen einer n-Butylkette ihre Konformation ändert. Bei den inneren n-Butylketten ist dies nicht möglich, da sie entlang den Anionendimeren ausgerichtet sind (s. Abb.15.). Die im festen Zustand als auch wahrscheinlich in Lösung vorliegenden Dimeren-Aggregate sind identisch mit der Grundeinheit des Kristallverbands, der Elementarzelle (s. Abb.16.).

### 3.2. Die N-Thioformyldithiocarbamidsäure

Versuche, die freie N-Thioformyldithiocarbamidsäure in Lösung NMR-spektroskopisch bei  $-78^\circ\text{C}$  nachzuweisen, schlugen fehl. Dazu wurde analog der Darstellung von  $\text{H-CO-NCH}_3\text{-CS-SH}$  in acetonischer Lösung (s. Kap. 4.2.; S.133) bei  $-78^\circ\text{C}$  ein trockener  $\text{HCl}$ -Strom in eine Lösung von  $\text{K[S}_2\text{C-NH-CS-H]}$  in Aceton- $\text{d}_6$  eingeleitet. Die orangefarbene Lösung entfärbte sich dabei sehr rasch. Die gewünschten  $1\text{H-}$  und  $13\text{C-}$ Resonanzsignale der freien Säure konnten nicht beobachtet werden. Folglich läßt sich die freie N-Thioformyldithiocarbamidsäure nicht isolieren.

### 3.3. Ester der N-Thioformylldithiocarbamidsäure

#### 3.3.1. Darstellung und Eigenschaften

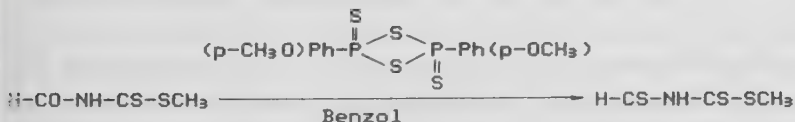
##### I. HCS-NH-CS-SCH<sub>3</sub> - Methylierung von [N(n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>4</sub>][S<sub>2</sub>C-NH-CS-H]



Man suspendiert 1 g (2.6 mmol) [N(n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>4</sub>][S<sub>2</sub>C-NH-CS-H] in 100 ml absolutem Ether und tropft 0.6 g (4 mmol) Methyljodid, gelöst in 10 ml Ether, bei 20°C zu. Das Gemisch wird 24 h bei 20°C gerührt und die orangefarbene Lösung von entstandenem Tetrabutylammoniumjodid abgesaugt. Nach Eindampfen des Lösungsmittels am Rotavapor erhält man analysenreine orangefarbene Kristalle, die aus CHCl<sub>3</sub> bei -20°C umkristallisiert werden können.

Ausbeute: 0.35 g (21 mmol) orangefarbene Kristalle = 81 % der Theorie bezogen auf [N(n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>4</sub>][S<sub>2</sub>C-NH-CS-H].

##### II. HCS-NH-CS-SCH<sub>3</sub> - Schwefelung von HCO-NH-CS-SCH<sub>3</sub>



In einer Argonatmosphäre werden 1.6 g (0.012 mol) HCO-NH-CS-SCH<sub>3</sub> (Darstellung s. Kap. 2.3.1.; S. 61), 2.9 g (7 mmol) Lawesson's Reagenz (2.4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1.3-dithio-2.4-diphosphetan-2.4-disulfid (hergestellt nach HOFFMANN u. SCHUMACHER [86]) und 50 ml absolutes Benzol unter Rühren gemischt. Danach erhitzt man das Gemisch 75 min unter Rückfluß bis das Lawesson'sche Reagenz in Lösung gegangen ist. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich dabei von gelb nach orange.

Nach Abdestillieren des Benzols am Rotavapor wird das Rohprodukt in einem Chloroform/Essigsäureethylester-Gemisch 2:1 aufgelöst, auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule aufgebracht (Kieselgel 60, Korngröße 0.063-0.200 nm, 70-230 mesh ASTM) und mit einem Chloroform/Essigsäureethylester-Gemisch 2:1 eluiert. Das Produkt wird dünnschichtchromatographisch in den Fraktionen (je 15 ml) 1 bis 10 nachgewiesen. Man destilliert das Lösungsmittelgemisch bei 20°C am Rotationsverdampfer ab und entfernt letzte Lösungsmittelreste im Ölpumpenvakuum.

Nach Umkristallisation analog I. erhält man orangefarbene Kristallplättchen.

Ausbeute: 1.2 g (8 mmol) orangefarbene Kristalle = 66 % der Theorie bezogen auf  $\text{HCO-NH-CS-SCH}_3$ .

Analyse: C: gef.24.13 (ber.23.82)

H: gef. 3.33 (ber. 3.27)

N: gef. 9.47 (ber. 9.26)

S: gef.63.50 (ber.63.70)

### III. Darstellung von $\text{HCS-NH-CS-SC}_2\text{H}_5$

Versuche, den Ethylester analog I. nach Ethylierung in Ether durch anschließendes Abdestillieren des Lösungsmittels zu isolieren, scheiterten an der Zersetzlichkeit der Verbindung. Es wurden nur orangegelbe, polymere Zersetzungsprodukte erhalten.

Eine Suspension von 3 g  $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4][\text{S}_2\text{C-NH-CS-H}]$  in 50 ml Benzol und 2.8 g (0.016 mol) Ethyljodid wird 24 h bei 20°C gerührt bis die Benzolphase orangegelb und kein orangefarbener Niederschlag mehr vorhanden ist. Nach Absaugen des Tetrabutylammoniumjodid engt man die Lösung bis auf die Hälfte ein und gibt bis zur beginnenden Trübung n-Pentan zu. Nach mehreren Tagen kristallisieren bei -20°C orangefarbene, plättchenförmige Kristalle aus, die nach Absaugen und Waschen mit n-Pentan mit Argon trockengeblasen werden.

Ausbeute: 0.8 g (5 mmol) orangefarbene Kristalle = 61 % der Theorie bezogen auf  $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4][\text{S}_2\text{C-NH-CS-H}]$ .

Analyse: C: gef.29.94 (ber.29.06)

H: gef. 4.18 (ber. 4.27)

N: gef. 7.66 (ber. 8.47)

S: gef.58.60 (ber.58.30)

Dichten (pyknometrisch, Petroleumbenzin 100-140°C):

-----  $\text{HCS-NH-CS-SCH}_3$  :  $d_4^{20} = 1.270(2) \text{ g/cm}^3$

$\text{HCS-NH-CS-SC}_2\text{H}_5$  :  $d_4^{20} = 1.332(2) \text{ g/cm}^3$

Schmelzpunkte (Heiztischmikroskop, keine Thermometerkorrektur)

-----  $\text{HCS-NH-CS-SCH}_3$  : 104-105°C

$\text{HCS-NH-CS-SC}_2\text{H}_5$  : 67.5°C

Die orangefarbenen Ester sind bei Zimmertemperatur nur mäßig stabil: vor allem der Ethylester zerfließt nach wenigen Stunden zu einer polymeren Masse. Versucht man den Ethylester aus etherischer Lösung durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum zu isolieren, so erhält man auch bei 0°C undefinierbare klebrige Produkte, die sich nicht mehr in Ether lösen.

Die beiden Verbindungen sind gut löslich in polaren, mäßig löslich in unpolaren organischen Lösungsmitteln und unlöslich in Petroleumbenzinen und Wasser.

### 3.3.2. IR-Spektren

Die Zuordnung der Banden (Tab.69) erfolgt versuchsweise gemäß der zusammenfassenden Diskussion von (Thio-)formyldithiocarbamaten (s. Kap.6.2.: S. 170).

Die charakteristischen C-N-Streckschwingungen der Thioamidgruppe sind gegenüber den Salzen um 20-30 1/cm zu höheren Wellenzahlen verschoben. Somit ist für die Ester ein höherer Doppelbindungscharakter dieser Bindung zu erwarten.

Wie bei den Estern der N-Formyldithiocarbamidsäure wird auch hier ein Zusammenrücken der zwei starken Banden zwischen 1300 und 1100 1/cm beobachtet ( Salze :  $\Delta = 120-180$  1/cm. Ester: 30-50 1/cm). Somit ist analog den Sauerstoffderivaten auch hier für die Ester ein vergleichbarer Doppelbindungscharakter der zwei C-N-Bindungen zu erwarten (vgl. dazu die Interpretation der IR-Spektren der Salze der N-Thioformyldithiocarbamate Kap.3.1.5.: S. 77).

Tab.69: HCS-NH-CS-SR mit R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: Infrarotspektren und mögliche Zuordnung der Banden. Jasco IRA-2 (4000-400 1/cm). Abb. A.2.9. u. 10.: S. 203.

| HCS-NH-CS-SCH <sub>3</sub><br>[1/cm] | H-CS-NH-CS-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub><br>[1/cm] | mögliche Zuordnung                                                                                            |
|--------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3120m                                | 3123m                                               | v(N-H)                                                                                                        |
| 3000m                                | 3000m                                               | } v <sub>as</sub> (CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )<br>v <sub>s</sub> (CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ) |
| 2965m                                | 2960m                                               |                                                                                                               |
| 2930m.sh                             | 2920m                                               |                                                                                                               |
| 2850w                                | 2850w.sh                                            | } v(C-H)                                                                                                      |
| 2820w                                | 2810w.sh                                            |                                                                                                               |
| 1527vs                               | 1520s.br                                            | v(CN), δ(NH)                                                                                                  |
| 1414mw                               | 1414w                                               | } δ <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> ), δ(CH <sub>2</sub> )                                                     |
| 1407mw                               | 1407w                                               |                                                                                                               |
| 1320s                                | 1320s                                               | δ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )                                                                             |
| 1315m                                |                                                     |                                                                                                               |
| 1260vs                               | 1243s.br                                            | } v(CS), v(CN)                                                                                                |
| 1220vs.sh                            | 1215s.br                                            |                                                                                                               |
| 1210vs                               |                                                     |                                                                                                               |
| 1098w.br                             | 1095m.br                                            |                                                                                                               |
| 1055ms                               | 1053m.sh                                            | } v(C=S)                                                                                                      |
|                                      | 1049m                                               |                                                                                                               |
| 965w                                 | 970w                                                | ρ(SCH <sub>3</sub> )                                                                                          |
| 959w                                 |                                                     |                                                                                                               |
| 925s                                 | 927s                                                | } v(C=S), v(C-S)                                                                                              |
|                                      | 917s.sh                                             |                                                                                                               |
| 757w                                 | 773m                                                | } γ(NH)                                                                                                       |
|                                      | 760w.sh                                             |                                                                                                               |
| 728m                                 | 704m                                                | v(S-CH <sub>3</sub> ), v(S-CH <sub>2</sub> )                                                                  |
| 678m                                 | 665w                                                | δ(NCS)                                                                                                        |
| 553vw                                | 543vw                                               |                                                                                                               |
|                                      | 455vw                                               |                                                                                                               |
| 405w                                 | 410vw                                               |                                                                                                               |

### 3.3.3. NMR-Spektren

Tab.70: HCS-NH-CS-SR mit R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: chemische Verschiebungen [in ppm]: Kopplungskonstanten <sup>3</sup>J(1H-1H) [in Hz], 5 %ige Lösungen in Aceton-d<sub>6</sub> (= 2.04 ppm) und CDCl<sub>3</sub> (= 7.24 ppm), T = 305 K; die relativen Intensitäten bezogen auf das Thioformylproton sind in Klammern angegeben.  
Abb. B.2.1.5.u.6.: S. 220.

| R                             | Lösungs-<br>mittel                                        | δ(H-CS)          | <sup>3</sup> J | δ(NH)               | δ(CH <sub>2</sub> ) | <sup>3</sup> J | δ(CH <sub>3</sub> ) | <sup>3</sup> J |
|-------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------|----------------|---------------------|---------------------|----------------|---------------------|----------------|
| CH <sub>3</sub>               | Aceton-d <sub>6</sub>                                     | 10.62Du<br>(1.0) | 10.6           | 12.3Si.fl<br>(1.0)  |                     |                | 2.74Si<br>(3.0)     |                |
| CH <sub>3</sub>               | Aceton-d <sub>6</sub><br>+ D <sub>2</sub> O <sup>x)</sup> | 10.57Si<br>(1.0) |                |                     |                     |                | 2.69Si<br>(3.0)     |                |
| CH <sub>3</sub>               | CDCl <sub>3</sub>                                         | 10.49Si<br>(1.0) |                | 10.49Si.br<br>(1.0) |                     |                | 2.76Si<br>(2.9)     |                |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | CDCl <sub>3</sub>                                         | 10.47Si<br>(1.0) |                | 10.55Si.br<br>(1.0) | 3.34Qu<br>(2.0)     | 7.4            | 1.39Tr<br>(3.0)     | 7.4            |

x) (H<sub>2</sub>O) = 3.63 ppm

Tab.71: HCS-NH-CS-SR mit R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: chemische Verschiebungen [in ppm]: 20 %ige Lösungen in CDCl<sub>3</sub> (= 77.0 ppm) und Aceton-d<sub>6</sub> (= 29.80 ppm); T = 305 K;  
Abb. B.2.2.4. u. 5.: S. 225 u. 226.

| R                             | Lösungsmittel         | δ(13C=S) | δ(N-13CS <sub>2</sub> ) | δ(13CH <sub>2</sub> ) | δ(13CH <sub>3</sub> ) |
|-------------------------------|-----------------------|----------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|
| CH <sub>3</sub>               | Aceton-d <sub>6</sub> | 195.1    | 203.7                   |                       | 19.1                  |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Aceton-d <sub>6</sub> | 195.2    | 202.7                   | 30.8                  | 13.2                  |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | CDCl <sub>3</sub>     | 191.7    | 198.5                   | - xx)                 | 12.9                  |

xx) von Lösungsmittelsignalen verdeckt

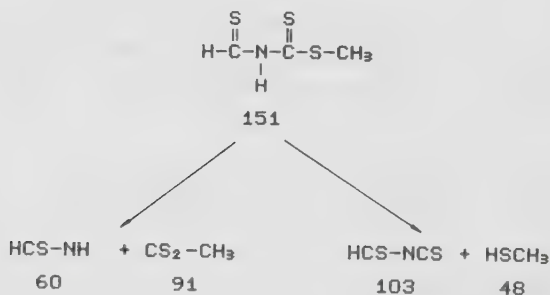
Bezüglich der Zuordnung siehe Kap.6.3.: S.178. Die geringe Differenz der Kohlenstoffresonanzen läßt eine starke mesomere Verteilung des freien Elektronenpaares des Stickstoff vermuten. Die Tieffeldverschiebung des HC=S-Kohlenstoffatoms gegenüber den Salzen (Kap.3.1.6.: S. 83) um 3 ppm deutet auf eine stärkere Mesomerie des freien Elektronenpaares des Stickstoffs zur CS<sub>2</sub>R-Gruppe hin (vgl. Kap.6.3.). Bedingt durch die starke Abhängigkeit der Resonanzlage des N-H-Proton vom Lösungsmittel tritt eine Kopplung zwischen C-H- und N-H-Protonen auf (Methylester in Aceton-d<sub>6</sub>) oder nicht (Methylester in CDCl<sub>3</sub>).

### 3.3.4. Massenspektren

Tab.72: HCS-NH-CS-SCH<sub>3</sub>: Massenspektrum und zugeordnete Fragmente.  
T = 20°C.

| m/e | Hr[%] | Zuordnung                                                   | m/e | Hr[%] | Zuordnung                      |
|-----|-------|-------------------------------------------------------------|-----|-------|--------------------------------|
| 153 | 8.2   | HCSNHCS <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> (34S)     | 76  | 26.9  | CS <sub>2</sub> <sup>+</sup>   |
| 152 | 3.0   | HCSNHCS <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> (13C+34S) | 60  | 16.8  | HCSNH <sup>+</sup>             |
| 151 | 56.7  | HCSNHCS <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> (32S)     | 59  | 18.0  | HCSN <sup>+</sup>              |
| 136 | 30.7  | HCSNHCS <sub>2</sub> <sup>+</sup>                           | 48  | 24.4  | HSCH <sub>3</sub> <sup>+</sup> |
| 103 | 31.3  | HCSNCS <sup>+</sup>                                         | 47  | 43.4  | SCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>  |
| 92  | 20.7  | HCSSCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>                            | 46  | 12.3  | SCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>  |
| 91  | 45.7  | CS <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>                | 45  | 100.0 | CHS <sup>+</sup>               |
| 77  | 21.0  | CS <sub>2</sub> H <sup>+</sup>                              | 44  | 20.7  | CS <sup>+</sup>                |

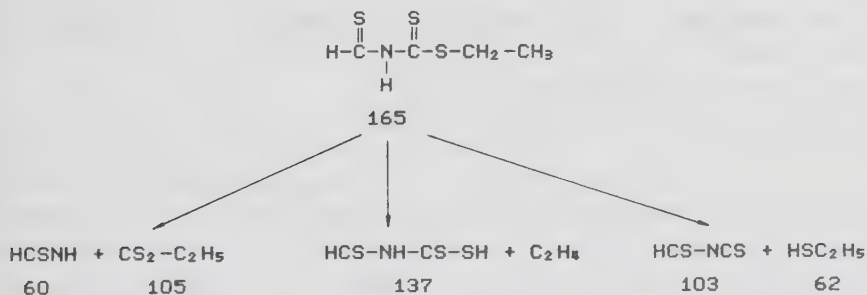
mögliches Zerfallsschema



Tab.73: HCS-NH-CS-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: Massenspektrum und zugeordnete Fragmente.  
T = 20°C.

| m/e | Hr[%] | Zuordnung                                                      | m/e | Hr[%] | Zuordnung                                                                     |
|-----|-------|----------------------------------------------------------------|-----|-------|-------------------------------------------------------------------------------|
| 167 | 20.4  | HCSNHCS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + (34S)     | 77  | 80.9  | CS <sub>2</sub> H <sup>+</sup>                                                |
| 166 | 11.8  | HCSNHCS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + (13C+34S) | 76  | 61.0  | CS <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                                  |
| 165 | 100.0 | HCSNHCS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + (32S)     | 62  | 71.0  | HSC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>                                  |
| 137 | 91.8  | HCSNHCS <sub>2</sub> H <sup>+</sup>                            | 61  | 45.5  | HCSNH <sub>2</sub> <sup>+</sup> . SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> |
| 109 | 14.5  |                                                                | 60  | 45.0  | HCSNH <sup>+</sup>                                                            |
| 108 | 10.0  |                                                                | 59  | 61.8  | HCSN <sup>+</sup>                                                             |
| 106 | 84.5  | HCS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>    | 58  | 16.4  | SCN <sup>+</sup>                                                              |
| 105 | 36.4  | CS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>     | 47  | 44.5  | SCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>                                                 |
| 104 | 14.5  |                                                                | 46  | 19.1  | SCH <sub>3</sub> <sup>+</sup> - 1H                                            |
| 103 | 92.7  | HCSNCS <sup>+</sup>                                            | 45  | 95.5  | HCS <sup>+</sup>                                                              |
| 102 | 16.4  |                                                                | 44  | 18.2  | CS <sup>+</sup>                                                               |
| 78  | 73.6  | CS <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>                    |     |       |                                                                               |

mögliches Zerfallsschema



Die Bildung der freien Dithiocarbamidsäure beim Zerfall des Ethylesters läßt sich über eine McLafferty-Umlagerung erklären (vgl. dazu das Massenspektrum des N-Formyldithiocarbamidsäure-S-ethylesters Kap. 2.3.4.: S.65).

### 3.3.5. Elektronenanregungsspektren

Tab.74: HCS-NH-CS-SCH<sub>3</sub>: Verdünnungsreihe und Elektronenanregungsspektrum in Diethylether bei 25°C. Abb.20.

| c[mol/l]                                         | E(214 nm) | E(310 nm) | E(325 nm.sh) |
|--------------------------------------------------|-----------|-----------|--------------|
| 3.46 10 <sup>-5</sup>                            | 0.377     | 0.803     | 0.717        |
| 5.77 10 <sup>-5</sup>                            | 0.510     | 1.332     | 1.200        |
| 6.92 10 <sup>-5</sup>                            | 0.656     | 1.604     | 1.446        |
| 8.07 10 <sup>-5</sup>                            | 0.767     | 1.835     | 1.656        |
| ε[l/mol·cm]                                      | 8500      | 23100     | 20500        |
| 482 nm (br): ε = 32.3 l/mol·cm (c = 0.012 mol/l) |           |           |              |

HCS-NH-CS-SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Diethylether, 25°C, c = 2.44 10<sup>-5</sup> mol/l bzw. 0.024 mol/l (488 nm)):

|             |        |        |           |            |
|-------------|--------|--------|-----------|------------|
|             | 216 nm | 311 nm | 330 nm.sh | 488 nm. br |
| ε[l/mol·cm] | 9600   | 23900  | 18000     | 35.3       |

Erwartungsgemäß unterscheiden sich die UV-Spektren der beiden Ester kaum.

Zur Zuordnung siehe Kap. 6.4.: 183.

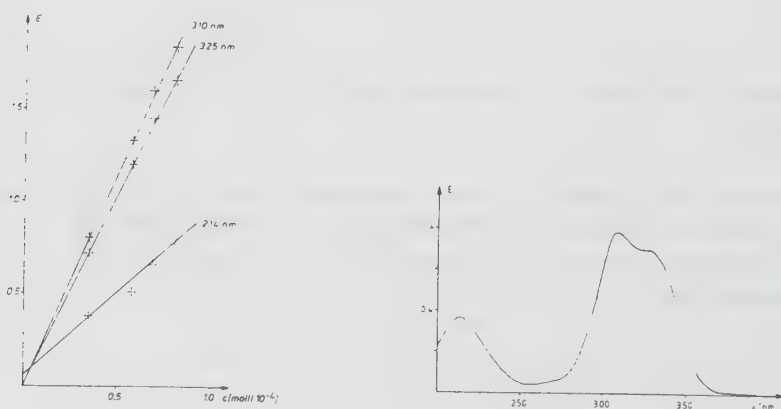
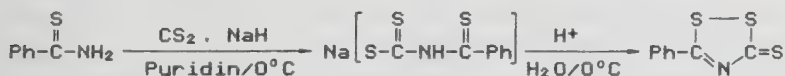


Abb.20: HCS-NH-CS-SCH<sub>3</sub>: Elektronenanregungsspektrum und Verdünnungsreihe.

### 3.4. 1.2.4-Dithiazol-3-thion und 5-Phenyl-1.2.4-dithiazol-3-thion

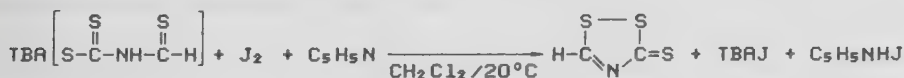
Das 5-Phenylderivat des 1.2.4-Dithiazol-3-thion ist bereits seit längerem bekannt. Übersichten über seine Darstellung findet man bei DEROCQUE und VIALLE [35] sowie bei MacDONALD und McKINNON [42] (vgl. Kap.1.2.: S. 7). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird eine neue Darstellungsmethode vorgestellt.

Nach Ansäuern einer wässrigen Lösung von Natrium-N-thiobenzoyldithiocarbamat, das durch Einschub von CS<sub>2</sub> in Thiobenzamid darstellbar ist, fällt das Dithiazol in hoher Reinheit aus.



Über das 1.2.4-Dithiazol-3-thion liegen in der Literatur bislang noch keine Angaben vor.

Durch Oxidation des in Kap. 3.1. S.69 beschriebenen N-Thioformyldithiocarbamat-Anions mit Jod unter Anwendung des Verdünnungsprinzips konnte diese Verbindung dargestellt werden.



#### 3.4.1. Darstellung von 5-Phenyl-1.2.4-dithiazol-3-thion

Zu einer gerührten Suspension von 1.1 g (37 mmol) NaH (80 %ig in Paraffinöl) in 100 ml trockenem Pyridin tropft man bei 0°C unter Argon als Schutzgas eine Lösung von 5 g (37 mmol) Thiobenzamid in 100 ml trockenem Pyridin langsam zu. Danach wird die Lösung bei 0°C mit 6.1 g (0.08 mol) CS<sub>2</sub> versetzt. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich dunkelrot und nach 1 h Rühren bei 0°C wird das Pyridin im Vakuum bei 20°C abdestilliert. Man erhält ein rotes Öl, das durch wiederholtes Schütteln mit Ether erstarrt. Das Natriumsalz wird sofort in 100 ml Wasser gelöst, von nicht umgesetzten Thiobenzamid durch Filtration gereinigt und bei 0°C mit 10 ml 2N HCl-Lösung versetzt. Das Dithiazol fällt sofort in Form eines roten Niederschlages an. Nach Absaugen und Waschen mit Wasser trocknet man das Produkt über Sicapent im Vakuum.

Die weitere Reinigung erfolgt, wie in der Literatur [42] beschrieben, durch Umkristallisation aus einem Benzol/Ethanol-Gemisch 1:1. Schmp. 136°C (Lit. [42] 136°C).

Ausbeute: 1 g (4.8 mmol) orangerote Kristalle = 15 % der Theorie bezogen auf NaH.

### 3.4.2. Darstellung und Eigenschaften von 1.2.4-Dithiazol-3-thion

Zu einer gut gerührten Lösung von 0.74 g (9 mmol) Pyridin in 300 ml Dichlormethan tropft man bei 20°C aus zwei Tropftrichtern möglichst gleich schnell innerhalb einer halben Stunde Lösungen von 3.79 g (10 mmol)  $[N(n-C_4H_9)_4][S_2C-NH-CS-H]$  in 50 ml Dichlormethan und von 2.28 g (9 mmol)  $J_2$  in 50 ml Dichlormethan zu.

Das Reaktionsgemisch färbt sich rasch gelb und ist nach Beendigung der Reaktion orangerot und klar. Nach einer weiteren halben Stunde wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand (rotes Öl mit orangegelben Kristallen) zur Entfernung von Tetrabutylammoniumjodid und von Pyridinhydrojodid dreimal mit je 150 ml Ether extrahiert. Nach Abdestillieren des Ethers aus den vereinten Extrakten im Vakuum erhält man einen festen Rückstand, der mit wenig kaltem Chloroform oder Methanol kurz gewaschen wird.

Umkristallisation aus Chloroform bei -20°C liefert ein orangegelbes Pulver. Durch Umfällen aus Chloroform/n-Pentan bei -20°C sind in sehr geringer Ausbeute nach 14 Tagen auch Kristalle erhältlich. Ausbeute: 0.5 g (3.7 mmol) orangegelbes Pulver = 41 % der Theorie bezogen auf  $J_2$ .

Analyse: C: gef. 17.76 (ber. 17.64)

H: gef. 0.74 (ber. 1.01)

N: gef. 10.36 (ber. 10.01)

S: gef. 71.50 (ber. 71.25)

Schmelzpunkt: 73-75°C

Das orangefarbene 1.2.4-Dithiazol-3-thion löst sich gut in Chloroform, Aceton, Ether und Methanol, weniger gut löslich ist es in n-Pentan und Wasser.

Es konnte kein Lösungsmittel gefunden werden, in dem es unlöslich ist, so daß eine Dichtebestimmung nicht möglich war.

### 3.4.2.1. IR-Spektrum

Tab.75:  $\text{H}-\text{C}=\text{N}-\text{CS}-\text{S}-\text{S}$ : Infrarotspektren und mögliche Zuordnung der Banden. Beckmann IR 4220 (4000-250  $1/\text{cm}$ ).  
Abb. A.2.11.: S. 203.

| [ $1/\text{cm}$ ] | mögliche Zuordnung                    | [ $1/\text{cm}$ ] | mögliche Zuordnung                                    |
|-------------------|---------------------------------------|-------------------|-------------------------------------------------------|
| 3000m             | $\nu(\text{C}-\text{H})$              | 975               | $\nu\text{C}=\text{S}$ , $\nu\text{C}-\text{S}$       |
| 2865w             |                                       | 886m              | } $\delta(\text{C}-\text{H})\text{i.p.}\text{o.p.p.}$ |
| 1578w             |                                       | 790m              |                                                       |
| 1490w             |                                       | 660s              | $\delta(\text{NCS})$                                  |
| 1443s             | $\nu(\text{CN})$                      | 396w              |                                                       |
| 1230s             | } $\nu(\text{CN})$ , $\nu(\text{CS})$ | 378w              |                                                       |
| 1160vs            |                                       |                   |                                                       |

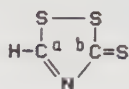
Durch Vergleich mit den IR-Spektren der (Thio-)formyldithiocarbamate (s. Kap. 6.2.: S. 170) und des N-Methyl-1.2.4-dithiazol-3.5-dithion (s. Kap. 5.4.2.: S. 166) läßt sich das vorliegende Spektrum recht gut zuordnen. Die  $\text{C}=\text{S}$ -Schwingung ist verglichen mit dem Dithion (1073  $1/\text{cm}$ ) zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, ein Hinweis auf eine starke Delokalisierung der Elektronen über das ganze Molekül, wodurch die  $\text{C}=\text{S}$ -Bindung geschwächt wird.

Wie beim Phenylderivat findet man 4 starke Banden zwischen 1500 und 900  $1/\text{cm}$ .

Der Erwartungsbereich für  $(\text{C}-\text{H})$ -Streckschwingungen in Aromaten liegt zwischen 3100 und 3000  $1/\text{cm}$  [81]. Im Cyclopentadienylring findet man die  $\delta(\text{CH})\text{i.p.}$ -Schwingung zwischen 1009 und 990  $1/\text{cm}$ , die  $\delta(\text{CH})\text{o.o.p.}$ -Schwingung zwischen 830 und 701  $1/\text{cm}$  [27]. Eine exakte Zuordnung zu den beiden Absorptionen bei 886 und 790  $1/\text{cm}$  ist nicht möglich.

IR-Spektrum von  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{N}-\text{CS}-\text{S}-\text{S}$  (Leitz III G. KBr-Preßling):  
1450s, 1429s, 1295w, 1256vs, 1195vs, 1172ms, 1028s, 1015vs,  
1003w, 766m, 707w, 685m, 657w, 634w, 613w.

### 3.4.2.2. NMR-Spektren



<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (5 %ige Lösung in CDCl<sub>3</sub> (= 7.24 ppm), 305 K.

Abb. B.2.1.12.; S. 224):

$\delta(\text{C-H}) = 9.42 \text{ ppm}$ . Si

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (10 %ige Lösung in CDCl<sub>3</sub> (= 77.00 ppm), 305 K.

Abb. B.2.2.6.; S. 226):

$\delta\text{C}^a = 175.8 \text{ ppm}$ ,  $\delta\text{C}^b = 215.6 \text{ ppm}$

Die Resonanzlage des Protons ist infolge des fehlenden Anisotropieeffekts der C=S-Bindung verglichen mit den Formyldithiocarbamaten um 1 ppm zu höherem Feld verschoben.

Die <sup>13</sup>C-Signale stimmen gut mit dem 5-Phenylderivat überein

( $\delta(\text{C}^a) = 190.8 \text{ ppm}$ ,  $\delta(\text{C}^b) = 214.8 \text{ ppm}$ ,  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 135.2, 131.4,$

129.8, 129.2 ppm (20 %ige Lösung in CDCl<sub>3</sub> (= 77.00 ppm), 305 K).

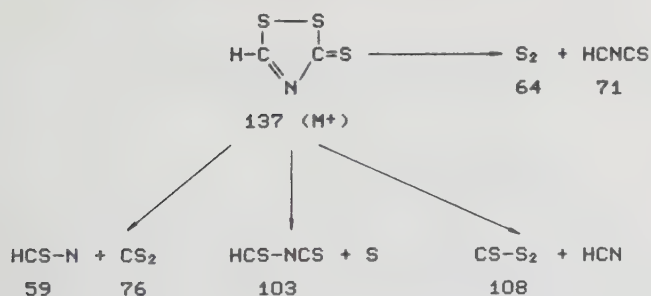
Der starke Unterschied am Kohlenstoffatom a ist durch den -M-Effekt der Phenylgruppe zu erklären.

### 3.4.2.3. Massenspektrum

Tab.76:  $\text{H}-\text{C}=\text{N}-\text{CS}-\text{S}-\text{S}$ : Massenspektrum und zugeordnete Fragmente.  
T = 20°C.

| m/e | Hr[%] | Zuordnung                    | m/e | Hr[%] | Zuordnung                    |
|-----|-------|------------------------------|-----|-------|------------------------------|
| 137 | 13.4  | M <sup>+</sup> (34S)         | 78  | 4.2   |                              |
| 136 | 4.2   | M <sup>+</sup> (33S, 13C)    | 77  | 3.5   |                              |
| 135 | 100.0 | M <sup>+</sup> (32S)         | 76  | 40.8  | CS <sub>2</sub> <sup>+</sup> |
| 128 | 2.8   | S <sub>2</sub> <sup>+</sup>  | 71  | 21.8  | HCNCS <sup>+</sup>           |
| 110 | 7.8   |                              | 70  | 14.8  | CNCS <sup>+</sup>            |
| 109 | 1.4   |                              | 64  | 22.5  | S <sub>2</sub> <sup>+</sup>  |
| 108 | 52.1  | CS <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 59  | 8.5   | HCSN <sup>+</sup>            |
| 105 | 5.6   |                              | 58  | 4.9   | SCN <sup>+</sup>             |
| 104 | 2.8   |                              | 45  | 58.5  | HCS <sup>+</sup>             |
| 103 | 57.0  | HCSNCS <sup>+</sup>          | 44  | 26.1  | CS <sup>+</sup>              |
| 102 | 7.8   | CSNCS <sup>+</sup>           |     |       |                              |

# mögliches Zerfallsschema



## 3.4.2.4. Elektronenanregungsspektrum

|                                                                                                                         |        |        |        |        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $\text{H}-\text{C}=\text{N}-\text{CS}-\text{S}-\text{S}$ (Diethylether, 25°C, $c = 5.92 \cdot 10^{-5}$ mol/l, Abb. 21): |        |        |        |        |
|                                                                                                                         | 228 nm | 257 nm | 320 nm | 404 nm |
| $\epsilon$ [l/mol·cm]                                                                                                   | 12300  | 4700   | 4600   | 6300   |

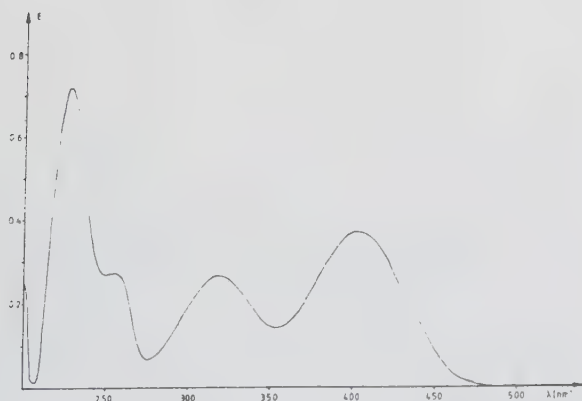
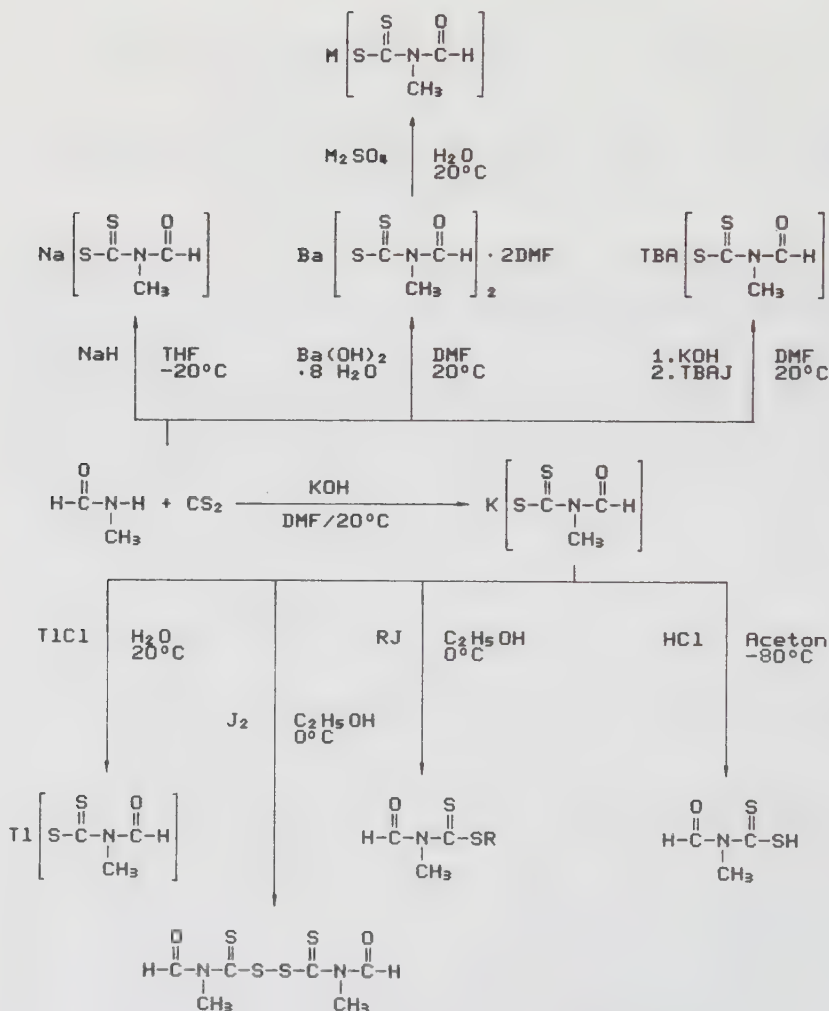


Abb.21: 1,2,4-Dithiazol-3-thion: Elektronenanregungsspektrum.

# 4. Die N-Formyl-N-methyldithiocarbamidsäure und ihre Derivate

## N-Formyl-N-methyldithiocarbamate - Synthesewege



M = Rb, Cs, NH<sub>4</sub>

R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

TBA = N[(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>]

#### 4.1. Salze der N-Formyl-N-methyldithiocarbamidsäure

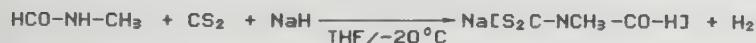
---

##### 4.1.1. Darstellung

---

##### 4.1.1.1. Darstellung von $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]$

---



Unter Argon als Schutzgas werden 26.6 g (0.35 mol)  $\text{CS}_2$  und 9.0 g (0.3 mol) NaH (80 %ig in Paraffinöl) in 330 ml absolutem THF gelöst und unter Rühren auf  $-20^\circ\text{C}$  abgekühlt. Man tropft 18 g (0.36 mol) N-Methylformamid, gelöst in 70 ml absolutem THF so langsam zu, daß die Reaktionstemperatur nicht über  $-15^\circ\text{C}$  steigt. Danach wird weitergerührt bis die Lösung Zimmertemperatur erreicht hat und orangerot und klar ist. Nach Filtration von etwas Niederschlag destilliert man das Lösungsmittel am Rotavapor bei  $40^\circ\text{C}$  bis auf die Hälfte ab und fällt das Produkt durch Zugabe von Diethylether aus. Die Reinigung des Rohproduktes kann durch erneutes Umfällen aus THF/Ether oder aus Acetonitril/Ether erfolgen.

Ausbeute: 28 g (0.18 mol) dunkelgelbes Pulver = 58 % der Theorie bezogen auf NaH.

##### 4.1.1.2. Darstellung von $\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]$

---



Zu einer gut gerührten Lösung von 22.8 g (0.3 mol)  $\text{CS}_2$  und 17.7 g (0.3 mol) N-Methylformamid in 300 ml aminfreiem DMF (destilliert über Diphenylmethandiisocyanat) werden bei Zimmertemperatur 11.2 g (0.2 mol) fein gepulvertes KOH in kleinen Portionen eingetragen. Dabei steigt die Temperatur bis  $30^\circ\text{C}$  und die Lösung färbt sich hellorangerot. Sobald das Reaktionsgemisch klar ist, wird von etwas entstandenem Kaliumtrithiocarbonat filtriert und das Lösungsmittel am Rotavapor bei  $40^\circ\text{C}$  im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Das spontan kristallisierende Produkt wird nach Waschen mit Chloroform abgesaugt. Umkristallisation aus i-Propanol ergibt gelbe Nadeln.

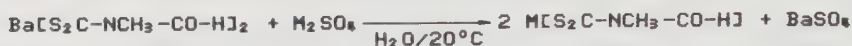
Diese Methode ist jedoch nicht ideal, da sich relativ viel Produkt in dem Alkohol zersetzt. Durch Umfällen aus Acetonitril/Ether kann die Zersetzung vermieden werden.

Ausbeute: 26.5 g (0.15 mol) gelbe Kristalle = 77 % der Theorie bezogen auf KOH.

#### 4.1.1.3. Darstellung von $\text{M}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]$ mit $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$ und $\text{NH}_4$

---

Da die direkte Darstellung beim Rubidium- und Cäsium-N-formyl-N-methyldithiocarbamat analog dem Kaliumsalz fast ausschließlich zu den Nebenprodukten  $\text{RbCS}_3$  und  $\text{CsCS}_3$  führte und beim Ammonium-N-formyl-N-methyldithiocarbamat gänzlich unmöglich ist, werden diese drei Salze über die Bariumverbindung hergestellt.



Zu einer gerührten Lösung von 5 g (0.96 mmol)  $\text{Ba}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]_2 \cdot 2\text{DMF}$  in 50 ml  $\text{CO}_2$ -freiem Wasser gibt man bei Zimmertemperatur unter Argon als Schutzgas 0.96 mmol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{M} = \text{Rb}$ : 2.5 g,  $\text{M} = \text{Cs}$ : 3.5 g und  $\text{M} = \text{NH}_4$ : 1.3 g), gelöst in 50 ml  $\text{CO}_2$ -freiem Wasser. Nach Entfernung des äußerst feinkristallin anfallenden  $\text{BaSO}_4$  durch Zentrifugation werden die Produkte durch Gefriertrocknung vom Wasser befreit und über Sicapent im Vakuum getrocknet. Reinigung erfolgt durch mehrmaliges Umfällen aus Acetonitril/Ether.

Ausbeuten:  $\text{Rb}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]$ : 4.0 g (1.8 mmol) orangegelbe Nadeln = 94 % d. Theorie bezogen auf  $\text{Ba}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]_2 \cdot 2\text{DMF}$ .

$\text{Cs}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]$ : 4.8 g (1.8 mmol) orangegelbe Nadeln = 94 % d. Theorie bezogen auf  $\text{Ba}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]_2 \cdot 2\text{DMF}$ .

$\text{NH}_4[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]$ : 2.6 g (1.7 mmol) blaßgelbe Plättchen = 90 % d. Theorie bezogen auf  $\text{Ba}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]_2 \cdot 2\text{DMF}$ .

#### 4.1.1.4. Darstellung von $\text{Ba}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]_2 \cdot 2\text{DMF}$

---

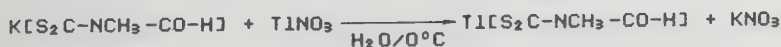


Zu einer gut gerührten Lösung von 24.4 g (0.3 mol)  $\text{CS}_2$  und 18.0 g (0.3 mol) N-Methylformamid in 300 ml aminfreiem DMF (s.o.) werden bei  $20^\circ\text{C}$  unter Argon als Schutzgas 16.0 g (0.05 mol) feingepulvertes  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  auf einmal zugegeben. Die Lösung färbt sich sofort dunkelrot und die Temperatur steigt auf  $25-30^\circ\text{C}$ . Nach 5 h Rühren bei  $20^\circ\text{C}$  ist das Reaktionsgemisch orangerot. Es wird 12 h bei  $-20^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Nach Dekantieren der klaren Lösung von etwas Niederschlag destilliert man das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bei  $40^\circ\text{C}$  bis auf ungefähr 50 ml ab. Nach zweimaligem Behandeln mit je 400 ml

Ether bleibt ein orangefarbenes Öl zurück. Durch Umfällen aus DMF + 10 % Ethanol/Ether erhält man das Produkt in Form von gelben Kristallen.

Ausbeute: 22.1 g (38 mmol) gelbe Kristalle = 75 % der Theorie bezogen auf  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ .

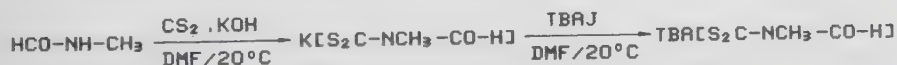
#### 4.1.1.5. Darstellung von $\text{Tl}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]$



Zu einer gut gerührten Lösung von 1 g (5.8 mmol)  $\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]$  in 50 ml Wasser wird bei  $0^\circ\text{C}$  unter Argon als Schutzgas langsam eine Lösung von 1.5 g (5.8 mmol)  $\text{TlNO}_3$  in 50 ml Wasser zugetropft. Es fällt sofort ein weißgelber Niederschlag aus, der nach Absaugen und mehrmaligem Waschen mit Wasser und mit absolutem Ether über Sicapent im Vakuum getrocknet wird.

Eine weitere Reinigung ist nicht erforderlich: die Ausbeute ist quantitativ.

#### 4.1.1.6. Darstellung von $[\text{N}(\text{n}-\text{C}_4\text{H}_9)_4][\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]$



Unter intensivem Rühren gibt man bei Zimmertemperatur 3.7 g (0.067 mol) feingepulvertes KOH zu einer Lösung von 6.0 g (0.1 mol) N-Methylformamid und 7.6 g (0.1 mol)  $\text{CS}_2$  in 100 ml aminfreiem DMF (s.o.). Sobald die Lösung klar ist (nach ca. 1-2 h), setzt man 24.0 g (0.067 mol) Tetrabutylammoniumjodid zu und gießt die orangegelbe Lösung unter Rühren in 300 ml Eiswasser, wobei die gewünschte Substanz bereits fest anfällt. Nach Absaugen und mehrmaligem Waschen mit Wasser wird über Sicapent im Vakuum getrocknet. Durch Umfällen aus Chloroform/Ether erhält man das Produkt in Form von orangefarbenen Kristallen.

Ausbeute: 18.0 g (0.048 mol) orangefarbene Kristalle = 72 % der Theorie bezogen auf KOH.

#### 4.1.2. Elementaranalysen

Tab.77: Elementaranalysen von N-Formyl-N-methyldithiocarbamaten: die berechneten Werte sind in Klammern angegeben.

| Verbindung                    | C [%]        | H [%]       | N [%]        | M [%]        |
|-------------------------------|--------------|-------------|--------------|--------------|
| Na[FM DTC]                    | 22.87(22.93) | 2.57( 2.54) | 9.16( 8.92)  | 14.16(14.65) |
| K[FM DTC]                     | 20.21(20.80) | 1.97( 2.31) | 8.33( 8.09)  | 22.35(22.59) |
| Rb[FM DTC]                    | 16.17(16.39) | 1.78( 1.82) | 6.17( 6.37)  | 39.25(38.91) |
| Cs[FM DTC]                    | 13.75(13.48) | 1.56( 1.50) | 5.23( 5.24)  | 50.23(49.79) |
| NH <sub>4</sub> [FM DTC]      | 23.32(23.67) | 5.24( 5.30) | 18.71(18.40) | -            |
| TBA[FM DTC]                   | 60.80(60.59) | 9.86(10.70) | 7.41( 7.44)  | -            |
| Ba[FM DTC] <sub>2</sub> ·2DMF | 25.30(26.13) | 3.95( 3.99) | 10.65(10.16) | 25.48(24.88) |
| Tl[FM DTC]                    | 10.72(10.64) | 1.35( 1.18) | 4.09( 4.14)  | -            |

K[FM DTC]: S: gef.36.80 (ber.36.97)

#### 4.1.3. Eigenschaften

##### Schmelzpunkte

Tab.78: M[CS<sub>2</sub>C-NCH<sub>3</sub>-CO-H] mit M = Na.K.Rb.Cs.NH<sub>4</sub>.TBA.Ba/2(·2DMF).Tl:  
Schmelzpunkte (Heiztischmikroskop, keine Thermometer-  
korrektur).

| Substanz                      | Tl[°C]                                   |
|-------------------------------|------------------------------------------|
| Na[FM DTC]                    | 161-162 Schmp.                           |
| K[FM DTC]                     | 174-178 Schmp. Zers.(Gasentwicklung)     |
| Rb[FM DTC]                    | 173 Schmp. Zers.(Gasentwicklung)         |
| Cs[FM DTC]                    | 155.5 Schmp. Zers.(wenig Gasentwicklung) |
| NH <sub>4</sub> [FM DTC]      | 87-88 Schmp.                             |
| TBA[FM DTC]                   | 120.5 Schmp.                             |
| Ba[FM DTC] <sub>2</sub> ·2DMF | 104.5 Schmp.                             |
| Tl[FM DTC]                    | 133 Schmp. Zers.(Schwarzfärbung)         |

# Dichten von N-Formyl-N-methyldithiocarbamaten

Methoden: pyknometrisch(pyk) oder Schwebemethode(Sbm)

Tab.79:  $\text{MCS}_2\text{C-NCH}_3\text{-CO-H}$  mit  $\text{M} = \text{Na, K, Rb, Cs, NH}_4, \text{TBA, Ba}/2(\cdot 2\text{DMF}), \text{Tl}$ :  
Dichten [in  $\text{g/cm}^3$ ], Molvolumina [in  $\text{cm}^3/\text{Mol}$ ] und Kationen-  
radien [in  $\text{\AA}$ ] nach AHRENS [3].

| Substanz                               | $d_4^{20}$ | Methode | $V_M$  | $r^+$ |
|----------------------------------------|------------|---------|--------|-------|
| Na[FMDTC]                              | 1.583(5)   | Sbm(a)  | 99.18  | 0.97  |
| K[FMDTC]                               | 1.690(5)   | Sbm(b)  | 102.43 | 1.33  |
| Rb[FMDTC]                              | 1.989(5)   | Sbm(b)  | 110.44 | 1.47  |
| Cs[FMDTC]                              | 2.304(5)   | Sbm(b)  | 115.93 | 1.67  |
| $\text{NH}_4$ [FMDTC]                  | 1.415(5)   | Sbm(a)  | 107.59 | -     |
| TBA[FMDTC]                             | 1.067(5)   | Sbm(c)  | 353.02 | -     |
| $\text{Ba[FMDTC]}_2 \cdot 2\text{DMF}$ | 1.645(5)   | Sbm(b)  | 335.45 | -     |
| Tl[FMDTC]                              | 2.909(2)   | pyk(d)  | 116.36 | 1.47  |

a =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$

b =  $\text{CCl}_4/\text{CHBr}_3$

c = Ether/ $\text{CCl}_4$

d = Petroleumbenzin(100-140°C)

Zwischen Kationenradius und Molvolumen der K-, Rb-, Cs-Salze  
läßt sich folgende lineare Beziehung aufstellen (Abb. D.3.: S. 240):

$$r_K = 0.025 V_M - 1.21$$

Nach GATTOW [61] besteht bei einer Reihe isostruktureller Ver-  
bindungen gleichen Typs ein linearer Zusammenhang zwischen der  
Summe der Ionenradien der einzelnen Verbindungen und deren  
Molvolumen (Strukturchemische Volumenregel). Es ist zu erwarten,  
daß die drei Verbindungen isostrukturell sind.

Bei den gelb bis orangegelb gefärbten Verbindungen handelt es sich  
durchweg um stabile Substanzen, die bei Zimmertemperatur längere  
Zeit ohne Zersetzung haltbar sind.

Sie lösen sich alle gut und ohne Zersetzungserscheinungen in Wasser,  
ferner in DMSO, Acetonitril, DMF, niederen Alkoholen und THF.  
Dabei nimmt die Löslichkeit der Alkalimetallsalze vom Na- zum  
Cs-Salz ab. Die Tetrabutylammoniumverbindung ist gut in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  
 $\text{CHCl}_3$  löslich.

#### 4.1.4. Thermogravimetrie

Zur Interpretation der Thermogramme wurde das Kalium-N-formyl-N-methyldithiocarbamat im Ölpumpenvakuum bei 300°C zersetzt und der Rückstand untersucht.

Der harte schwarze Rückstand besteht aus einer in Wasser löslichen Fraktion und aus Kohlenstoff.

Wässrige Phase + HCl : H<sub>2</sub>S-Entwicklung

+ Fe<sup>3+</sup>: schwarzes Eisensulfid und Fe(SCN)<sub>3</sub>. mit Ether extrahierbar

+ Ag<sup>+</sup> : schwarzes Silbersulfid

IR-Spektrum (Leitz III G, KBr-Preßling) : 2940m, 2083s, 1540ms, 1450s, 1390s, 1136vs, 1000vs, 678vs, 660s.

Massenspektrum (ATLAS MAT CH4):

50°C: m/e = 44 (CS<sup>+</sup>), m/e = 76 (CS<sub>2</sub><sup>+</sup>)

100°C: m/e = 34 (H<sub>2</sub>S<sup>+</sup>), m/e = 44 (CS<sup>+</sup>) und m/e = 76 (CS<sub>2</sub><sup>+</sup>, stark gestiegen)

240°C: m/e = 76 (CS<sub>2</sub><sup>+</sup>, sehr stark gestiegen, Intensität proportional der Temperatur)

Pyrolyse-Massenspektrum von K[S<sub>2</sub>C-NCH<sub>3</sub>-CO-H] bei 120°C:

Hauptfragmente: m/e = 76 (CS<sub>2</sub><sup>+</sup>) und m/e = 73 (CH<sub>3</sub>NCS<sup>+</sup>)

Trotz dieser Untersuchungen ist es nicht möglich, einen einheitlichen Zerfall für die N-Formyl-N-methyldithiocarbamate anzugeben, jedoch sollte in Übereinstimmung mit den Massenspektren der primäre Zerfallsschritt in der CS<sub>2</sub>-Abspaltung bestehen.

Tab.80: Thermogramme von N-Formyl-N-methyldithiocarbamaten.

20-1000°C, Aufheizrate 10°/min, Einwaagen zwischen

1 und 3 mg, Abb. C.3.1.-C.3.3.: S. 238.

| Substanz                     | T[°C]   | Gewichtsabnahme[%] | Bemerkung                  |
|------------------------------|---------|--------------------|----------------------------|
| Na[FMDTC]                    | 154-280 | 61.8               | ΔCS <sub>2</sub> = 48.4 %  |
| K[FMDTC]                     | 126-244 | 52.0               | ΔCS <sub>2</sub> = 43.9 %  |
| Rb[FMDTC]                    | 136-228 | 46.7               | ΔCS <sub>2</sub> = 34.7 %  |
| Cs[FMDTC]                    | 145-215 | 27.1               | ΔCS <sub>2</sub> = 28.5 %  |
| NH <sub>4</sub> [FMDTC]      | 60-110  | 100.0              |                            |
| Ba[FMDTC] <sub>2</sub> ·2DMF | 83-142  | 37.0               | Δ2DMF = 26.4 %             |
|                              | 142-280 | 16.7               | Δ2CS <sub>2</sub> = 27.5 % |
| Tl[FDTCT]                    | 169-188 | 34.1               | ΔCS <sub>2</sub> = 22.5 %  |
|                              | 570-830 | 65.9               |                            |

Aus den Thermogrammen (Abb. C.3.1.-C.3.3.: S. 238) erkennt man, daß die zunächst rasche Gewichtsabnahme sich mit steigender Temperatur stark verlangsamt, ein Indiz dafür, daß keine einheitlichen Zersetzungsreaktionen vorliegen. Auch sind die Rückstandsmassen nach Abzug der Metallmassen nicht einheitlich, so daß je nach primärer Zersetzungstemperatur unterschiedliche Zersetzungsprodukte entstehen. Eine Verifizierung des Kristall-DMF-Gehalts des  $\text{Ba}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]_2 \cdot 2\text{DMF}$  konnte wegen Überlagerung der Zersetzungen (Abb. C.3.2.: S. 238) nicht erfolgen. Aus dem gleichen Grund wird das Bariumsalz nicht in die folgende Stabilitätsreihenfolge eingeordnet:



#### 4.1.5. IR-Spektren

Die in Tab.81 gegenübergestellten Absorptionen der Salze der N-Formyl-N-methyldithiocarbamidsäure sind gemäß der zusammenfassenden Diskussion der IR-Spektren von (Thio-)formyldithiocarbamaten (s.Kap. 6.2.: S. 170) versuchsweise zugeordnet. Die durch Kristalllösungsmittel und Kationen verursachten Banden wurden durch Vergleich mit Literaturspektren identifiziert und sind separat aufgeführt.

Der Einfluß des Kations ist bei den N-methylsubstituierten Formyldithiocarbamaten wesentlich geringer als bei den Formyldithiocarbamaten. Lediglich bei dem Bariumsalz und bei dem Tetrabutylammoniumsalz ist eine geringfügige Verschiebung der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung zu höheren Wellenzahlen hin zu erkennen. Unter der Annahme, daß bei diesen Verbindungen, wie im  $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4][\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CS}-\text{H}]$  (s. Kap.3.1.9: S. 91), die Formylgruppe nicht an der Koordination des Kations teilnimmt, ist der stärkere Doppelbindungscharakter der eigenständigen Carbonylgruppe zu erklären.

Verglichen mit den Formyldithiocarbamaten ist die asymmetrische  $\text{CS}_2$ -Streckschwingung um etwa  $50 \text{ 1/cm}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben. Da im vorliegenden Ion Kopplungen zwischen der  $\text{CS}_2$ - und der  $\text{NCH}_3$ -Gruppe zu erwarten sind, ist eine Interpretation der Verschiebung wenig sinnvoll.

Die starken Verschiebungen der Absorptionen zwischen  $1300$  und  $1200 \text{ 1/cm}$  gegenüber den Formyldithiocarbamaten sind wohl ebenfalls auf Kopplungen mit Deformationsschwingungen der  $\text{N-CH}_3$ -Gruppe zurückzuführen.

Es werden keine Bandenaufspaltungen beobachtet; demnach sollte das Anion aus sterischen Gründen nur in der trans-Form vorliegen ( $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$  transständig).

Tab. 81  $\text{HCS}_2\text{C-NCH}_3\text{-CO-H}$  mit  $\text{M} = \text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3]$ ,  $\text{Ba/2(-2DMF)}$  und  $\text{Ti}$ : Infrarotspektren und mögliche Zuordnung:  
 $\text{B} = \text{Beckmann IR 4220 (4000-250 1/cm)}$ ,  $\text{J} = \text{Jasco IRA-2 (4000-400 1/cm)}$ .  
 Abb. A.3.1.-B.: S. 204.

| $\text{Na(FMDTC)}$<br>[1/cm](B) | $\text{K(FMDTC)}$<br>[1/cm](B) | $\text{Rb(FMDTC)}$<br>[1/cm](B) | $\text{Cs(FMDTC)}$<br>[1/cm](B) | $\text{NH}_3\text{(FMDTC)}$<br>[1/cm](J) | $\text{TBr(FMDTC)}$<br>[1/cm](J) | $\text{Ba(FMDTC)}_3 \cdot 2\text{DMF}$<br>[1/cm](J) | $\text{Ti(FMDTC)}$<br>[1/cm](J) | mögliche Zu-<br>ordnung                                     |
|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| 2940w                           | 2920w                          | 2935w                           | 2957w                           | 2925m                                    | 2960s                            | 2970ms                                              | 2916m                           | $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$                              |
|                                 | 2850w                          | 2865w                           | 2860w                           | 2850m                                    | 2920s.sh                         | 2930m                                               | 2848w                           | $\nu(\text{C-H})$                                           |
|                                 |                                | 1693m                           |                                 |                                          |                                  |                                                     |                                 |                                                             |
| 1665s                           | 1659vs                         | 1664vs                          | 1663vs                          | 1658vs                                   | 1675vs                           | 1678vs                                              | 1670vs                          | $\nu(\text{C=O})$                                           |
|                                 |                                | 1620m                           |                                 | 1655m.sh                                 | 1660s.sh                         |                                                     |                                 |                                                             |
| 1533w                           |                                |                                 |                                 |                                          |                                  |                                                     |                                 |                                                             |
|                                 |                                | 1467w                           |                                 |                                          |                                  |                                                     | 1458w                           |                                                             |
|                                 |                                | 1420w.sh                        |                                 |                                          | 1418w                            | 1428w                                               | 1452w                           |                                                             |
| 1415w                           | 1410w                          | 1415w                           | 1413w                           |                                          | 1402m                            | 1413m                                               |                                 | $\delta_{\text{as}}(\text{NCH}_3)$                          |
|                                 |                                | 1407w.sh                        |                                 |                                          |                                  |                                                     | 1408m                           |                                                             |
| 1378w                           | 1376w                          | 1383w                           | 1380w                           |                                          |                                  | 1385w                                               | 1384w                           | $\delta_{\text{s}}(\text{NCH}_3)$                           |
|                                 |                                | 1372w                           |                                 |                                          | 1361m                            | 1373w                                               | 1367w                           |                                                             |
| 1330m.sh                        | 1328m.sh                       |                                 | 1330s.sh                        | 1325m.sh                                 | 1330m.sh                         | 1340ms                                              | 1320w.sh                        |                                                             |
| 1318m                           | 1315s                          |                                 | 1320s.sh                        | 1313m                                    | 1308vs                           | 1318s                                               | 1293s                           |                                                             |
| 1250w.sh                        | 1248m                          | 1260m.sh                        |                                 | 1245m.sh                                 | 1245w.sh                         | 1259s                                               | 1248s                           | $\nu(\text{CN})$ , $\nu(\text{CS})$ , $\delta(\text{CH}_3)$ |
| 1240m                           | 1235s                          | 1240s                           | 1241s                           | 1233m                                    | 1222s                            |                                                     |                                 |                                                             |
| 1050vs                          | 1050s                          | 1057s                           | 1058vs                          | 1047s                                    | 1033vs                           | 1055s                                               | 1046vs                          | $\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$                              |
| 1023m                           | 1023m                          | 1033m                           | 1028m                           | 1020w                                    |                                  | 1038s                                               | 1005m                           |                                                             |
| 1012s                           | 1012m                          | 1018m                           | 1017s                           | 1008m                                    | 1010vs                           | 1017s                                               | 995m                            | $\nu(\text{NCH}_3)$                                         |
| 958w                            |                                |                                 |                                 |                                          |                                  |                                                     |                                 |                                                             |
| 940w                            |                                | 925w                            |                                 |                                          | 930w                             |                                                     |                                 |                                                             |
| 910w                            | 905w                           | 910w                            | 910w                            | 904w                                     | 909m                             | 882w                                                | 898w                            |                                                             |
| 758m                            | 752s                           | 760s                            | 760s                            | 750s                                     | 752s                             | 757s                                                | 745s                            | $\delta(\text{NCO})$                                        |
|                                 |                                |                                 |                                 |                                          | 743m                             |                                                     |                                 |                                                             |
| 498w                            | 495w                           | 498w                            | 500w                            | 492w                                     | 490w                             | 468m                                                | 487w                            |                                                             |
| 475w                            |                                |                                 |                                 |                                          |                                  |                                                     |                                 |                                                             |
| 436w                            | 432w                           | 433w                            | 436w                            | 427w                                     | 420m                             | 424w                                                | 415w                            |                                                             |
|                                 |                                | 423w                            |                                 |                                          |                                  |                                                     |                                 |                                                             |

## Absorptionen der Kationen und Kristalllösungsmittel

$\text{NH}_4[\text{FMDTC}]$ : 3150m.br., 1400m

$\text{TBA}[\text{FMDTC}]$ : 2960s., 2920s.sh., 2870m., 1484s., 1460m., 1384m.,  
1180w., 1152w., 1108w., 898w., 884w., 802w

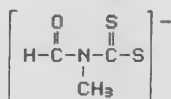
Zuordnung siehe bei den IR-Spektren von N-Formylthiocarbamaten im Kap. 2.1.5.: S. 23.

$\text{Ba}[\text{FMDTC}]_2 \cdot 2\text{DMF}$ : 3180s., 3030m.sh., 1685vs.sh., 1523m., 1250s.sh.,  
1160m., 950s., 934m., 882w., 603m

Auf Grund des Einbaus des DMF in das Kristallgitter des  $\text{Ba}[\text{FMDTC}]_2 \cdot 2\text{DMF}$  treten sehr starke Bandenverschiebungen gegenüber dem Spektrum von flüssigem DMF auf [47.102]. Teilweise sind die Banden auch durch Absorptionen des Anions verdeckt. Eine Zuordnung wird deshalb nicht vorgenommen.

### 4.1.6. NMR-Spektren

Tab.82:  $\text{MCS}_2\text{C-NCH}_3\text{-CO-H}$  mit  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{NH}_4, [\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)]$ ,  
 $\text{Ba}/2(\cdot 2\text{DMF})$  und Tl:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, chemische Verschiebungen [in ppm], 5 %ige Lösungen in  $\text{DMSO-d}_6$  ( $= 2.51$  ppm) und  $\text{CDCl}_3$  ( $= 7.27$  ppm),  $T = 305$  K. Die relativen Intensitäten bezogen auf das Formylproton sind in Klammern angegeben.  
Abb. B.3.1.1.-4.: S. 227.



| Substanz                                      | LM                | $\delta(\text{C-H})$ | $\delta(\text{CH}_3)$ |
|-----------------------------------------------|-------------------|----------------------|-----------------------|
| $\text{Na}[\text{FMDTC}]$                     | $\text{DMSO-d}_6$ | 10.50Si (1.0)        | 3.36Si (3.2)          |
| $\text{K}[\text{FMDTC}]$                      | $\text{DMSO-d}_6$ | 10.50Si (1.0)        | 3.36Si (2.9)          |
| $\text{Rb}[\text{FMDTC}]$                     | $\text{DMSO-d}_6$ | 10.50Si (1.0)        | 3.36Si (2.8)          |
| $\text{Cs}[\text{FMDTC}]$                     | $\text{DMSO-d}_6$ | 10.50Si (1.0)        | 3.36Si (3.0)          |
| $\text{NH}_4[\text{FMDTC}]$                   | $\text{DMSO-d}_6$ | 10.50Si (1.0)        | 3.38Si (3.1)          |
| $\text{TBA}[\text{FMDTC}]$                    | $\text{CDCl}_3$   | 10.64Si (1.0)        | 3.51Si (3.2)          |
| $\text{Ba}[\text{FMDTC}]_2 \cdot 2\text{DMF}$ | $\text{DMSO-d}_6$ | 10.47Si (1.0)        | 3.34Si (2.9)          |
| $\text{Tl}[\text{FMDTC}]$                     | $\text{DMSO-d}_6$ | 10.35Si (1.0)        | 3.37Si (3.5)          |

Die durch die Hygroskopizität des  $\text{DMSO-d}_6$  verursachten  $\text{H}_2\text{O}$ -Signale liegen zwischen 3.1 und 3.2 ppm.

# Kationen- und Kristalllösungsmittelsignale

$\text{NH}_4[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]$  :  $\delta(\text{NH}_4^+)$ : 7.17br (3.9)  
 $\text{TBA}[\text{FMDTC}]$  :  $\delta(\text{N}-\text{CH}_2)$ : 3.36 -3.15Mu (8.4).  
 $\delta(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$ : 1.75-1.25Mu (17.0).  
 $\delta(-\text{CH}_3)$ : 0.95Tr (13.0).

| $\text{Ba}[\text{FMDTC}]_2 \cdot 2\text{DMF}$ | DMF  |                               |
|-----------------------------------------------|------|-------------------------------|
| 7.93 (1.3)                                    | 7.95 | $\delta(\text{C}-\text{H})$   |
| 2.88 (3.2)                                    | 2.88 | $\delta(\text{CH}_3)$ E(50 %) |
| 2.71 (3.2)                                    | 2.72 | $\delta(\text{CH}_3)$ Z(50 %) |

Bezüglich der E. Z - Zuordnung siehe S. 179.

Tab.83:  $\text{MCS}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}$  mit  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, [\text{N}(\text{n}-\text{C}_4\text{H}_9)]$ .  
 $\text{Ba}/2(\cdot 2\text{DMF})$  und Tl:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, chemische Verschiebungen [in ppm], 20 %ige Lösungen in  $\text{CDCl}_3$  (= 77.00 ppm), und  $\text{DMSO}-d_6$  (= 39.79 ppm),  $T = 305 \text{ K}$ .  
 Abb. B.3.2.1-3.: S. 231.

| Substanz                                      | LM                | $\delta(^{13}\text{CH}_3)$ | $\delta(^{13}\text{CO})$ | $\delta(^{13}\text{CS}_2)$ |
|-----------------------------------------------|-------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|
| $\text{Na}[\text{FMDTC}]$                     | $\text{DMSO}-d_6$ | 32.6                       | 164.0                    | 222.7                      |
| $\text{K}[\text{FMDTC}]$                      | $\text{DMSO}-d_6$ | 32.6                       | 163.9                    | 222.5                      |
| $\text{Rb}[\text{FMDTC}]$                     | $\text{DMSO}-d_6$ | 32.6                       | 164.0                    | 222.7                      |
| $\text{Cs}[\text{FMDTC}]$                     | $\text{DMSO}-d_6$ | 32.6                       | 163.9                    | 222.8                      |
| $\text{NH}_4[\text{FMDTC}]$                   | $\text{DMSO}-d_6$ | 32.3                       | 163.5                    | 222.4                      |
| $\text{TBA}[\text{FMDTC}]$                    | $\text{CDCl}_3$   | 32.9                       | 164.6                    | 224.4                      |
| $\text{Ba}[\text{FMDTC}]_2 \cdot 2\text{DMF}$ | $\text{DMSO}-d_6$ | 32.3                       | 163.6                    | 214.2                      |
| $\text{Tl}[\text{FMDTC}]$                     | $\text{DMSO}-d_6$ | 31.8                       | 162.1                    | 220.5                      |

# Kationen- und Kristalllösungsmittelsignale

$\text{TBA}[\text{FMDTC}]$  :  $\delta(\text{N}-^{13}\text{CH}_2)$ : 58.9.  $\delta(-^{13}\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$ : 23.9  
 $\delta(-\text{CH}_2-^{13}\text{CH}_2-)$ : 19.6.  $\delta(-^{13}\text{CH}_3)$ : 13.5  
 $\text{Ba}[\text{FMDTC}]_2 \cdot 2\text{DMF}$  :  $\delta(^{13}\text{CH}_3)$ : 30.7 (Z), 35.7 (E),  $\delta(^{13}\text{C}=\text{O})$ : 162.3

Bezüglich der Zuordnung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale und deren Verschiebung verglichen mit den Formyldithiocarbamaten siehe Kap.6.3. Mit Ausnahme des Barium- und des Thalliumsalzes zeigen alle Verbindungen gut übereinstimmende Resonanzsignale sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Das  $^{13}\text{CS}_2$ -Signal des Bariumsalzes ist um 8 ppm hochfeldverschoben, das des Thalliumsalzes ist um 2 ppm tiefeldverschoben.

Das Formylproton des Thalliumsalzes ist um 0.15 ppm hochfeldverschoben. Die Änderung beim Bariumsalz liegt im Fehlerbereich.

Eine Beeinflussung der CS<sub>2</sub>-Gruppe durch Wechselwirkung mit Kationen hat gemäß den Ausführungen in Kap.6.3.: S. 178 (Herausdrehen der CS<sub>2</sub>-Gruppe aus der Molekülebene infolge der Methylsubstitution am Stickstoffatom). Einfluß auf die Methylgruppe am N-Atom und auf das Formylproton (Nachbargruppeneffekte durch die CS<sub>2</sub>-Gruppierung). Die Verschiebungen beim Barium- und beim Thalliumsalz sind jedoch zu gering, um interpretiert zu werden.

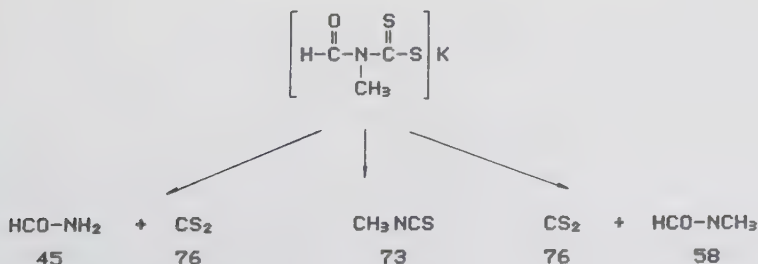
Eine veränderte Koordination des Kations durch das N-Formyl-N-methyldithiocarbamat anion ist jedoch insbesondere bei Thalliumsalz zu erwarten.

#### 4.1.7. Massenspektren

Tab.84: K[CS<sub>2</sub>C-NCH<sub>3</sub>-CO-H]: Massenspektrum unter pyrolytischen Bedingungen (T = 120°C) und zugeordnete Fragmente.

| m/e | Hr[%] | Zuordnung                             | m/e | Hr[%] | Zuordnung                                             |
|-----|-------|---------------------------------------|-----|-------|-------------------------------------------------------|
| 78  | 11.2  | CS <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 2H     | 59  | 6.2   | HCONHCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>                     |
| 77  | 7.4   | CS <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 1H     | 58  | 7.0   | HCONCH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , NCS <sup>+</sup>   |
| 76  | 48.5  | CS <sub>2</sub> <sup>+</sup>          | 57  | 4.7   | CH <sub>3</sub> NCO <sup>+</sup>                      |
| 75  | 13.4  |                                       | 47  | 3.0   |                                                       |
| 74  | 20.1  | CH <sub>3</sub> NCS <sup>+</sup> + 1H | 46  | 13.4  |                                                       |
| 73  | 100.0 | CH <sub>3</sub> NCS <sup>+</sup>      | 45  | 50.7  | HCONH <sub>2</sub> <sup>+</sup> .CS <sup>+</sup> + 1H |
| 72  | 12.0  | CH <sub>3</sub> NCS <sup>+</sup> - 1H | 44  | 28.4  | HCONH <sup>+</sup> .CS <sup>+</sup>                   |
| 71  | 12.0  | CH <sub>3</sub> NCS <sup>+</sup> - 2H | 41  | 16.4  | CH <sub>3</sub> NC <sup>+</sup>                       |
| 70  | 23.3  | CNCS <sup>+</sup>                     |     |       |                                                       |

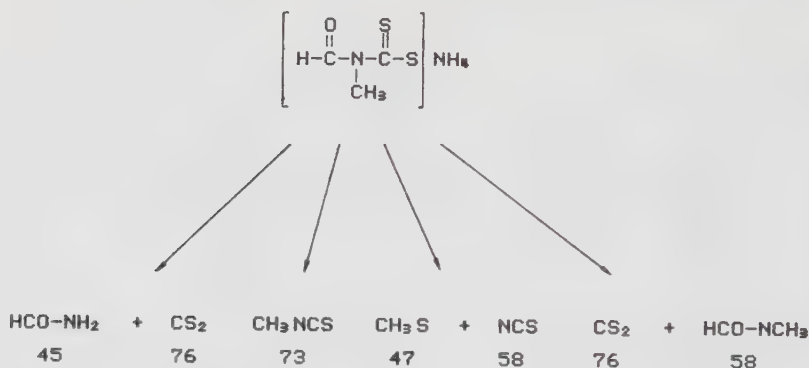
mögliches Zerfallsschema



Tab.85:  $\text{NH}_4[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]$ : Massenspektrum unter pyrolytischen Bedingungen ( $T = 20^\circ\text{C}$ ) und zugeordnete Fragmente.

| m/e | Hr[%] | Zuordnung                             | m/e | Hr[%] | Zuordnung                            |
|-----|-------|---------------------------------------|-----|-------|--------------------------------------|
| 78  | 19.3  | $\text{CS}_2^+ + 2\text{H}$           | 58  | 23.3  | $\text{HCONCH}_3^+$                  |
| 77  | 8.4   | $\text{CS}_2^+ + 1\text{H}$           | 47  | 19.7  | $\text{SCH}_3^+$                     |
| 76  | 100.0 | $\text{CS}_2^+$                       | 46  | 14.5  | $\text{HCONH}_2^+ + 1\text{H}$       |
| 74  | 24.9  | $\text{CH}_3\text{NCS}^+ + 1\text{H}$ | 45  | 60.2  | $\text{HCONH}_2^+$                   |
| 73  | 40.6  | $\text{CH}_3\text{NCS}^+$             | 44  | 86.7  | $\text{HCONH}^+, \text{CS}^+$        |
| 72  | 21.7  | $\text{CH}_3\text{NCS}^+ - 1\text{H}$ | 42  | 56.2  | $\text{OCN}^+, \text{HCNCH}_3^+$     |
| 64  | 6.4   | $\text{S}_2^+$                        | 41  | 30.9  | $\text{CH}_3\text{NC}^+$             |
| 60  | 6.8   |                                       | 40  | 17.7  | $\text{CH}_3\text{NC}^+ - 1\text{H}$ |
| 59  | 99.0  | $\text{HCONHCH}_3^+, \text{HNCS}^+$   |     |       |                                      |

mögliches Zerfallsschema



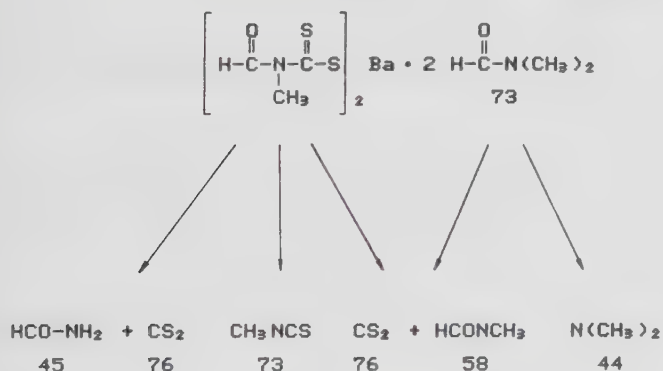
Im Gegensatz zum Ammoniumsalz der N-Formyldithiocarbamidsäure und der N-Thioformyldithiocarbamidsäure tritt hier nicht die freie N-Methyl-N-formyldithiocarbamidsäure im Massenspektrum auf.

Tab.86:  $\text{Ba}[\text{S}_2\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{H}]_2 \cdot 2\text{DMF}$ : Massenspektrum unter pyrolytischen Bedingungen ( $T = 20^\circ\text{C}$ ) und zugeordnete Fragmente.

| m/e | Hr[%] | Zuordnung                             | m/e              | Hr[%] | Zuordnung                               |
|-----|-------|---------------------------------------|------------------|-------|-----------------------------------------|
| 78  | 18.0  |                                       | 59               | 81.7  | $\text{HCONHCH}_3 + \text{HNCS}^+$      |
| 77  | 5.6   |                                       | 58               | 32.8  | $\text{HCONCH}_3 + \text{NCS}^+$        |
| 76  | 55.6  | $\text{CS}_2^+$                       | 45               | 14.4  | $\text{HCONH}_2^+$                      |
| 73  | 100.0 | $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2^+$        | 44 <sup>x)</sup> | 27.8  | $\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{CS}^+$ |
|     |       | $\text{CH}_3\text{NCS}^+$             | 42               | 17.8  | $\text{HCNCH}_3^+$                      |
| 72  | 46.1  | $\text{CON}(\text{CH}_3)_2^+$         | 41               | 10.6  | $\text{CH}_3\text{NC}^+$                |
| 70  | 11.1  | $\text{CH}_3\text{NCS}^+ - 3\text{H}$ |                  |       |                                         |
| 60  | 15.0  | $\text{HNCS}^+ + 1\text{H}$           |                  |       |                                         |

x) Signalaufspaltung

mögliches Zerfallsschema



Bereits bei  $20^\circ\text{C}$  ist beim Bariumsalz im Massenspektrometer ein intensiver Zerfall nachweisbar, der im wesentlichen die gleiche Fragmentierung zeigt wie das Massenspektrum des Kaliumsalzes unter pyrolytischen Bedingungen. Das Kristall-DMF wird eindeutig nachgewiesen.

#### 4.1.8. Elektronenanregungsspektren

Tab.87:  $\text{KIS}_2\text{C-NCH}_3\text{-CO-H}$ : Verdünnungsreihe und Elektronenanregungsspektrum in  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $25^\circ\text{C}$ . Abb. 22.

| $c$ [mol/l]           | $E(276 \text{ nm})$ | $E(336.5 \text{ nm})$ |
|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| $1.80 \cdot 10^{-5}$  | 0.145               | 0.102                 |
| $2.40 \cdot 10^{-5}$  | 0.266               | 0.175                 |
| $3.00 \cdot 10^{-5}$  | 0.388               | 0.249                 |
| $4.21 \cdot 10^{-5}$  | 0.630               | 0.395                 |
| $6.01 \cdot 10^{-5}$  | 0.969               | 0.600                 |
| $\epsilon$ [l/mol·cm] | 19600               | 11900                 |

444nm:  $\epsilon = 47.9 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$  ( $c = 0.066 \text{ mol/l}$ )

Die Spektren der N-Formyl-N-methyldithiocarbamate zeigen 3 Absorptionsmaxima (s. Tab. 87).

Bezüglich der Zuordnung der Banden s. Kap. 6.4.: S. 183.

Sowohl die Lage der Absorptionsmaxima als auch ihre molaren Extinktionskoeffizienten sind erwartungsgemäß unabhängig von der Art des Kations.

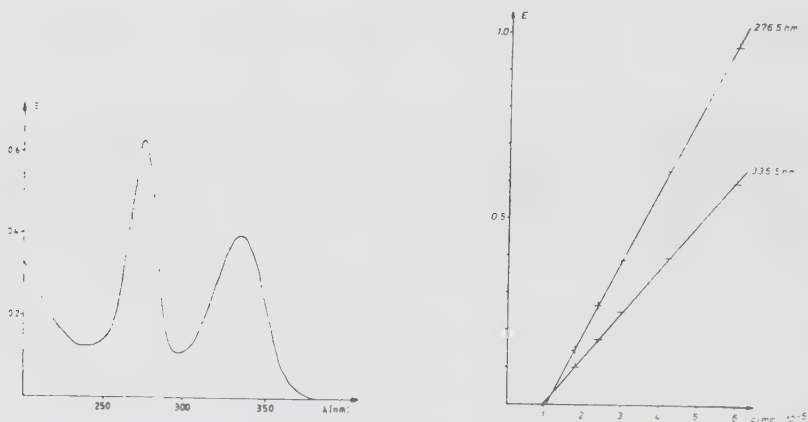


Abb.22:  $\text{KIS}_2\text{C-NCH}_3\text{-CO-H}$ : Elektronenanregungsspektrum und Verdünnungsreihe.

## 4.2. Die N-Formyl-N-methyldithiocarbamidsäure

### 4.2.1. Darstellung einer Lösung von HCO-NCH<sub>3</sub>-CS-SH in Aceton-d<sub>6</sub>



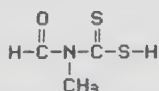
Man kühlt eine Lösung von 0.5 g (2.9 mmol) K[S<sub>2</sub>C-NCH<sub>3</sub>-CO-H] in 5 ml Aceton-d<sub>6</sub> unter Durchleiten von trockenem Argon auf -80°C ab. Danach wird 3 min lang ein konstanter Strom (1 Blase/s) von trockenem HCl-Gas (Trocknung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in die Lösung eingeleitet. Die vorher gelbe Lösung wird dabei etwas blasser. Überschüssiges HCl-Gas wird durch weiteres Durchleiten von Argon entfernt und die Lösung unter Argon bei -78°C NMR-spektroskopisch vermessen.

Eine Isolierung der freien Säure war nicht möglich. Gemäß den NMR-Spektren (s. u.) traten bereits bei -78°C in Lösung starke Zersetzungerscheinungen auf.

### 4.2.2. NMR-Spektren

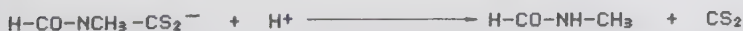
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (chemische Verschiebungen [in ppm], T = 200 K.

Lösungsmittel Aceton-d<sub>6</sub> (= 2.04 ppm). Die relativen Intensitäten bezogen auf das Formylproton sind in Klammern angegeben. Abb. B.3.1.5.; S. 229.



| δ(C-H)                     | δ(CH <sub>3</sub> ) | δ(S-H)       |
|----------------------------|---------------------|--------------|
| 10.60Si (1.0)              | 3.35Si (3.0)        | 3.89Si (1.4) |
| + D <sub>2</sub> O 10.59Si | 3.34Si              |              |

Die zusätzlichen Signale stammen von H-CO-NH-CH<sub>3</sub>, das sich gemäß folgender Reaktion gebildet haben kann:



δ(C-H): 8.13 [8.02] ppm, δ(N-H): 8.0 [8] ppm,

δ(CH<sub>3</sub>): 2.78(8.10%), 2.66(2.90 %) [2.73(8.10 %), 2.60(2.90 %)].

In eckigen Klammern sind die Vergleichswerte eines Spektrums von N-Methylformamid in DMSO-d<sub>6</sub> bei 305 K gegeben.

13C-NMR-Spektrum (Lösung in Aceton-d<sub>6</sub> (= 29.8 ppm, T = 305 K.

Abb. D.3.2.4.: S. 232):  $\delta(N-^{13}CH_3)$ : 32.4 ppm.

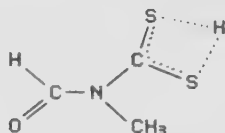
$\delta(^{13}C=O)$ : 163.0 ppm,  $\delta(N-^{13}CS_2)$ : 213.3 ppm

Das von Zersetzung (s. o.) herrührende N-Methylformamid liefert Signale bei 163 ppm (Schulter) und bei 26.9 ppm.

Da die vorliegende freie Säure nicht in Substanz isoliert werden konnte, kann ihre Existenz in Lösung nicht als völlig gesichert gelten.

Vergleicht man jedoch die NMR-Spektren mit denen der Salze und mit denen der freien N-Formyldithiocarbamidsäure, so spricht nichts gegen das Vorliegen der freien N-Formyl-N-methyldithiocarbamidsäure. Wie bei der N-Formyldithiocarbamidsäure treten keine Veränderungen bei den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Resonanzlagen der Formylgruppe auf. Das <sup>13</sup>CS<sub>2</sub>-Signal ist gegenüber den Salzen um 9 ppm hochfeldverschoben, und im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum tritt ein zusätzliches Signal bei 3.9 ppm auf, das nach H-D-Austausch verschwindet. Die starke Hochfeldverschiebung des S-H-Signals im Vergleich zur freien N-Formyldithiocarbamidsäure ( $\delta(S-H) = 4.92$  ppm) deutet daraufhin, daß im vorliegenden Fall keine Wasserstoffbrücken ausgebildet werden [80].

Das Molekül sollte demnach folgende Struktur in Lösung haben:



Für die ausgeprägte Mesomerie der CS<sub>2</sub>-Gruppe spricht die relativ geringe Hochfeldverschiebung des <sup>13</sup>CS<sub>2</sub>-Kohlenstoffatoms verglichen mit den Salzen ( $\Delta = 9$  ppm). Im Methylester beträgt die Hochfeldverschiebung zu den Salzen 14 ppm. (zum Vergleich: Hochfeldverschiebung der N-Formyldithiocarbamidsäure gegenüber den Salzen: 15 ppm).

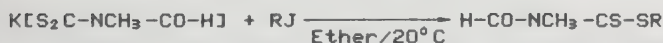
### 4.3. Ester der N-Formyl-N-methyldithiocarbamidsäure

---

#### 4.3.1. Darstellung von H-CO-NCH<sub>3</sub>-CS-SR mit R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und

---

##### Eigenschaften



Zu einer intensiv gerührten Suspension von 8.0 g (46 mmol) K[S<sub>2</sub>C-NCH<sub>3</sub>-CO-H] in 100 ml absolutem Ether gibt man bei 20°C 0.11 mol Alkyljodid (16.0 g Methyljodid bzw. 17.1 g Ethyljodid). Nach 24-stündigem Rühren bei 20°C ist die etherische Phase blaß-gelb gefärbt. Man filtriert vom ausgefallenen Kaliumjodid und destilliert das Lösungsmittel bei 20°C im Vakuum ab. Als Rohprodukt wird für R = CH<sub>3</sub> ein blaßgelber Feststoff und für R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> nach Abziehen letzter Lösungsmittelreste im Ölpumpenvakuum ein gelbes, bei -20°C erstarrendes Öl erhalten.

Reinigung: R = CH<sub>3</sub>: Umfällen aus i-Propanol/Wasser ergibt blaßgelbe Plättchen.

R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: Eine Destillation bewirkt keine weitere Reinigung des Produkts (Sdp.: 73.5°C bei 0.01 Torr).

Ausbeuten: H-CO-NCH<sub>3</sub>-CS-SCH<sub>3</sub>: 5.4 g (36 mmol) blaßgelbe Plättchen = 79 % d.Th. bez. auf K[S<sub>2</sub>C-NCH<sub>3</sub>-CO-H].

H-CO-NCH<sub>3</sub>-CS-SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: 6.8 g (42 mmol) gelbes Öl = 91 % d. Th. bez. auf K[S<sub>2</sub>C-NCH<sub>3</sub>-CO-H].

Elementaranalysen: H-CO-NCH<sub>3</sub>-CS-SCH<sub>3</sub>: C: gef.32.44 (ber.32.24)

H: gef. 4.80 (ber. 4.70)

N: gef. 9.21 (ber. 9.40)

S: gef.43.10 (ber.43.04)

H-CO-NCH<sub>3</sub>-CS-SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: C: gef.37.49 (ber.36.81)

H: gef. 5.73 (ber. 5.52)

N: gef. 8.52 (ber. 8.59)

S: gef.39.45 (ber.39.34)

##### Dichten

HCO-NCH<sub>3</sub>-CS-SCH<sub>3</sub>:  $d_4^{20} = 1.162(5)$  g/cm<sup>3</sup> (Schwebemethode, BaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O)

HCO-NCH<sub>3</sub>-CS-SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>:  $d_4^{20} = 1.179(2)$  g/cm<sup>3</sup> (pyknometrisch)

Schmelzpunkt. Siedepunkt. Brechungsindex

(Heiztischmikroskop. keine Thermometerkorrektur)

H-CO-NCH<sub>3</sub>-CS-SCH<sub>3</sub> : Schmp.: 50.0-50.5°C

H-CO-NCH<sub>3</sub>-CS-SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> : Sdp. : 73.5°C bei 0.01 Torr

$n_D^{20}$  : 1.6002

Beide Verbindungen lösen sich gut in polaren organischen Lösungsmitteln. mäßig in CCl<sub>4</sub>; unlöslich sind sie in Wasser.

Der Ethylester ist thermisch so stabil, daß eine Destillation unter Vakuum möglich ist.

4.3.2. IR-Spektren

Die Banden (Tab.88) wurden gemäß der zusammenfassenden Diskussion von IR-Spektren der (Thio-)formyldithiocarbamate versuchsweise zugeordnet (s. Kap. 6.3.: S. 170).

Verglichen mit den Salzen treten folgende Veränderungen auf:

1. Die C=O-Streckschwingung ist 20-40 1/cm zu höheren Wellenzahlen verschoben.
2. Die Differenz der beiden starken Absorptionen zwischen 1300 und 1200 1/cm verringert sich von 80 1/cm in den Salzen auf 40 1/cm in den Estern.
3. Die Streckschwingungen der CS<sub>2</sub>-Gruppe spalten beim Ethylester in 3 starke Absorptionen auf.

Nimmt man an, daß analog den Verhältnissen bei den Salzen und Estern der N-Formyldithiocarbamidsäure auch hier die Amid-C-N-Bindung bei den Salzen einen stärkeren Doppelbindungscharakter hat als die Dithiocarbamid-C-N-Bindung, hingegen bei den Estern beide Bindungen ungefähr gleich lang sind, lassen sich die Bandenverschiebungen erklären (s. Diskussion in Kap. 3.3.2.: S. 107).

Das Aufspalten der CS<sub>2</sub>-Bande beim Ethylester deutet auf cis-trans-Isomere hin, die jedoch im NMR-Spektrum nicht nachgewiesen werden konnten (Kap. 4.3.3.: S. 138).

Tab.88:  $\text{H-CO-NCH}_3\text{-CS-SR}$  mit  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ : Infrarotspektren und mögliche Zuordnung der Banden. B = Beckmann IR 4220 (4000-250  $1/\text{cm}$ ). J = Jasco IRA-2 (4000-400  $1/\text{cm}$ ). Abb. A.3.9. u. 10.: S. 207.

| $\text{H-CO-NCH}_3\text{-CS-SCH}_3$<br>[ $1/\text{cm}$ ](B) | $\text{H-CO-NCH}_3\text{-CS-SC}_2\text{H}_5$<br>[ $1/\text{cm}$ ](J) | mögliche Zuordnung                                      |
|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 2970w                                                       | 2967m                                                                | $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$                          |
| 2940w                                                       | 2928m                                                                | $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$                           |
| 2865w                                                       | 2850m                                                                | $\nu(\text{C-H})$                                       |
| 1700vs                                                      | 1703vs                                                               | $\nu(\text{C=O})$                                       |
| 1460m                                                       | 1450s                                                                | $\delta_{\text{as}}(\text{NCH}_3)$                      |
| 1425m                                                       |                                                                      | $\delta_{\text{as}}(\text{SCH}_3), \delta(\text{CH}_2)$ |
| 1415m                                                       | 1416s                                                                |                                                         |
| 1382w                                                       | 1373m                                                                | $\delta_{\text{s}}(\text{NCH}_3)$                       |
| 1345m                                                       |                                                                      | $\delta_{\text{s}}(\text{SCH}_3)$                       |
| 1310s                                                       | 1310s                                                                | $\nu(\text{CN}), \nu(\text{CS}), \delta(\text{CH}_3)$   |
| 1274vs                                                      | 1260vs                                                               |                                                         |
|                                                             | 1103s                                                                | $\nu(\text{C=S}), \nu(\text{C-S})$                      |
| 1082s                                                       | 1070s                                                                |                                                         |
|                                                             | 1043s                                                                |                                                         |
| 1016s                                                       | 1010s                                                                | $\rho(\text{NCH}_3)$                                    |
| 972m                                                        | 972m                                                                 | $\rho(\text{SCH}_3)$                                    |
| 900w                                                        | 888m                                                                 |                                                         |
|                                                             | 777w                                                                 |                                                         |
| 763m                                                        | 752s                                                                 | $\gamma(\text{NCO})$                                    |
| 725w                                                        | 745s                                                                 | $\nu(\text{S-CH}_3)$ bzw. $\nu(\text{S-CH}_2)$          |
|                                                             | 560w                                                                 |                                                         |
| 505w                                                        | 495w                                                                 |                                                         |
| 402w                                                        | 400m                                                                 |                                                         |

### 4.3.3. NMR-Spektren

Tab.89:  $\text{H-CO-NCH}_3\text{-CS-SR}$  mit  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ :  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, chemische Verschiebungen [in ppm], Kopplungskonstanten  $^3\text{J}(\text{H-H})$  [in Hz], 5 %ige Lösungen in  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 7.24$  ppm),  $\text{T} = 305$  K. Die relativen Intensitäten bezogen auf das Formylproton sind in Klammern angegeben. Abb. B.3.1.6.u.7.: S. 230.

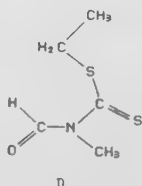
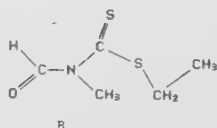
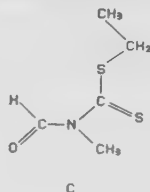
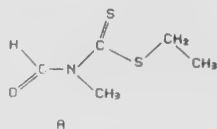
| R                      | $\delta(\text{H-CO})$ | $\delta(\text{CH}_3\text{-N})$ | $\delta(\text{CH}_2)$ | $^3\text{J}$ | $\delta(\text{CH}_3)$ | $^3\text{J}$ |
|------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|--------------|-----------------------|--------------|
| $\text{CH}_3$          | 9.90Si<br>(1.0)       | 3.52Si<br>(3.0)                |                       |              | 2.70Si<br>(3.0)       |              |
| $\text{C}_2\text{H}_5$ | 9.87Si<br>(1.0)       | 3.48Si<br>(2.9)                | 3.31Qu<br>(2.1)       | 7.3          | 1.36Tr<br>(3.0)       | 7.4          |

Tab.90:  $\text{H-CO-NCH}_3\text{-CS-SR}$  mit  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ :  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, chemische Verschiebungen [in ppm], 20 %ige Lösungen in  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 77.0$  ppm),  $\text{T} = 305$  K. Abb. B.3.2.5. u. 6.: S. 232.

| R                      | $\delta(^{13}\text{C=O})$ | $\delta(^{13}\text{CS}_2)$ | $\delta(\text{N-}^{13}\text{CH}_3)$ | $\delta(^{13}\text{CH}_2)$ | $\delta(^{13}\text{CH}_3)$ |
|------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| $\text{CH}_3$          | 161.6                     | 206.4                      | 32.7                                |                            | 19.4                       |
| $\text{C}_2\text{H}_5$ | 161.7                     | 205.6                      | 32.8                                | 30.8                       | 12.5                       |

Bezüglich der Zuordnung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale siehe Kap. 6.3.: S. 178. Die Hochfeldverschiebungen des  $\text{CS}_2$ -Kohlenstoffs um 16 ppm und des Amid-Kohlenstoffs um 2 ppm im Vergleich zu den Salzen bestätigen die in Kap. 4.3.2.: S. 136 gemachten Aussagen bezüglich der C-N-Bindungslängen.

Beim Übergang vom Methyl- zum Ethylester wird keine Signalaufspaltung der  $\text{N-CH}_3$  und  $\text{SCH}_2\text{CH}_3$ -Gruppen beobachtet. Folglich sollte nur eines der möglichen cis-trans-Isomeren vorliegen. Aus sterischen Gründen ist die Form C am wahrscheinlichsten.

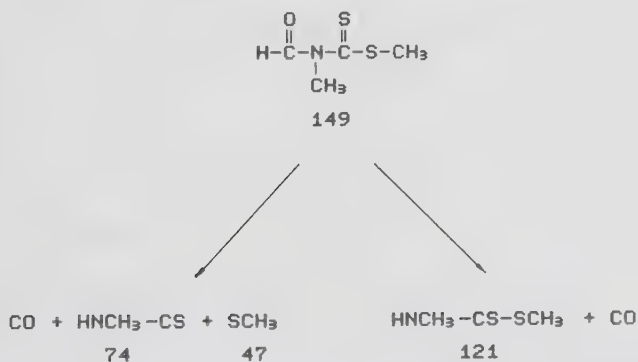


#### 4.3.4. Massenspektren

Tab.91:  $\text{H-CO-NCH}_3\text{-CS-SCH}_3$  : Massenspektrum und zugeordnete Fragmente.  
 $T = 20^\circ\text{C}$ .

| m/e | Ir[%] | Zuordnung                                                         | m/e | Ir[%] | Zuordnung                                |
|-----|-------|-------------------------------------------------------------------|-----|-------|------------------------------------------|
| 151 | 7.1   | $\text{HCONCH}_3\text{CS}_2\text{CH}_3^+ (34\text{S})$            | 72  | 21.9  | $\text{CH}_3\text{NCS}^+ - 1\text{H}$    |
| 150 | 4.7   | $\text{HCONCH}_3\text{CS}_2\text{CH}_3^+ (13\text{C}+34\text{S})$ | 59  | 9.4   | $\text{HCONHCH}_3^+ \cdot \text{HNCS}^+$ |
| 149 | 58.1  | $\text{HCONCH}_3\text{CS}_2\text{CH}_3^+ (32\text{S})$            | 48  | 17.2  | $\text{HSCH}_3^+$                        |
| 121 | 27.4  | $\text{HNCH}_3\text{CS-SCH}_3^+$                                  | 47  | 61.2  | $\text{SCH}_3^+$                         |
| 91  | 11.3  | $\text{CS}_2\text{CH}_3^+$                                        | 46  | 17.4  | $\text{SCH}_2^+$                         |
| 88  | 16.1  | $\text{CH}_3\text{NCSCH}_3^+$                                     | 45  | 65.0  | $\text{HCONH}_2^+ \cdot \text{HCS}^+$    |
| 76  | 17.0  | $\text{CS}_2^+$                                                   | 44  | 22.7  | $\text{CS}^+$                            |
| 74  | 100.0 | $\text{HNCH}_3\text{CS}^+$                                        | 42  | 58.4  | $\text{HCNCH}_3^+ \cdot \text{OCN}^+$    |
| 73  | 33.6  | $\text{CH}_3\text{NCS}^+$                                         | 41  | 11.7  | $\text{CNCH}_3^+$                        |

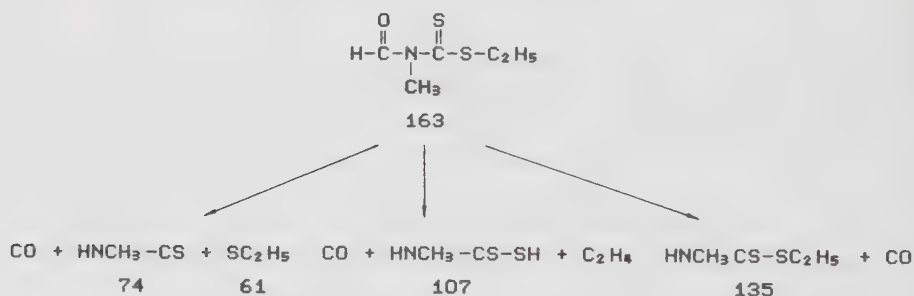
mögliches Zerfallsschema



Tab. 92: H-CO-NCH<sub>3</sub>-CS-SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: Massenspektrum und zugeordnete Fragmente. T = 20°C.

| m/e | Hr[%] | Zuordnung                                                                     | m/e | Hr[%] | Zuordnung                         |
|-----|-------|-------------------------------------------------------------------------------|-----|-------|-----------------------------------|
| 165 | 3.3   | HCONCH <sub>3</sub> CS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + (34S)     | 72  | 39.6  |                                   |
| 164 | 1.8   | HCONCH <sub>3</sub> CS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + (13C+34S) | 62  | 43.0  | HSC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + |
| 163 | 39.7  | HCONCH <sub>3</sub> CS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + (32S)     | 61  | 12.4  | SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +  |
| 137 | 4.1   | HNCH <sub>3</sub> CS-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + (34S)                   | 60  | 7.4   |                                   |
| 136 | 2.9   | HNCH <sub>3</sub> CS-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + (13C, 34S)              | 59  | 12.4  | HNCS +                            |
| 135 | 51.2  | HNCH <sub>3</sub> CS-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + (32S)                   | 58  | 8.2   | NCS +                             |
| 107 | 28.9  | HNCH <sub>3</sub> -CS-SH +                                                    | 47  | 44.6  | SCH <sub>3</sub> +                |
| 105 | 4.1   | CS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +                               | 46  | 19.0  | CH <sub>2</sub> S +               |
| 102 | 7.4   |                                                                               | 45  | 49.6  | HCONH <sub>2</sub> + .CHS +       |
| 88  | 7.4   | HNCSCH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +                           | 44  | 33.9  | CS +                              |
| 77  | 16.5  |                                                                               | 43  | 5.8   |                                   |
| 76  | 26.4  | CS <sub>2</sub> +                                                             | 42  | 36.4  | HCNCH <sub>3</sub> + .OCN +       |
| 75  | 9.9   |                                                                               | 41  | 19.8  | CNCH <sub>3</sub> +               |
| 74  | 100.0 | CH <sub>3</sub> NHCS +                                                        | 40  | 9.9   |                                   |
| 73  | 72.7  | CH <sub>3</sub> NCS +                                                         |     |       |                                   |

mögliches Zerfallsschema



Die Zuordnung der Fragmente wurde durch Vergleich der Massenspektren der beiden Ester vorgenommen.

Es läßt sich nicht eindeutig entscheiden, ob die Abspaltung der Masse 28 beim Ethylester wie beim Ethylester der (Thio-)formyl-dithiocarbamidsäure (Kap. 2.3.4.: S. 66) durch McLafferty-Umlagerung zur freien Säure oder durch Decarbonylierung zum N-Methyldithiocarbamidsäure-S-ethylester führt.

Das Auftreten der Masse 107 spricht für die McLafferty-Umlagerung, der Vergleich mit dem Methylester für die Decarbonylierung.

#### 4.3.5. Elektronenanregungsspektren

Tab.93:  $\text{H-CO-NCH}_3\text{-CS-SCH}_3$  : Elektronenanregungsspektrum und Verdünnungsreihe in Diethylether bei 25°C. Abb. 23.

| $c[\text{mol/l}]$                                                                   | $E(213 \text{ nm})$ | $E(265.5 \text{ nm})$ | $E(302.5 \text{ nm})$ |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| $6.48 \cdot 10^{-5}$                                                                | 0.370               | 1.003                 | 0.539                 |
| $7.77 \cdot 10^{-5}$                                                                | 0.478               | 1.205                 | 0.647                 |
| $10.36 \cdot 10^{-5}$                                                               | 0.661               | 1.610                 | 0.868                 |
| $11.66 \cdot 10^{-5}$                                                               | 0.691               | 1.790                 | 0.969                 |
| $\epsilon[\text{l/mol}\cdot\text{cm}]$                                              | 7400                | 15300                 | 8300                  |
| 409 nm: $\epsilon = 37.5 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$ ( $c = 0.021 \text{ mol/l}$ ) |                     |                       |                       |

$\text{H-CO-NCH}_3\text{-CS-SC}_2\text{H}_5$  (Diethylether, 25°C.  $c = 4.43 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$  bzw.  $0.025 \text{ mol/l}$  (414 nm)):

|                                        | 210 nm | 267 nm | 305 nm | 414 nm |
|----------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $\epsilon[\text{l/mol}\cdot\text{cm}]$ | 7700   | 16800  | 8500   | 40.8   |

Die Spektren der Ester zeigen 4 Absorptionsmaxima (s. Tab. 93). Zur Zuordnung siehe Kap. 6.4.: S. 183.

Erwartungsgemäß unterscheiden sich die UV-Spektren der beiden Ester kaum.

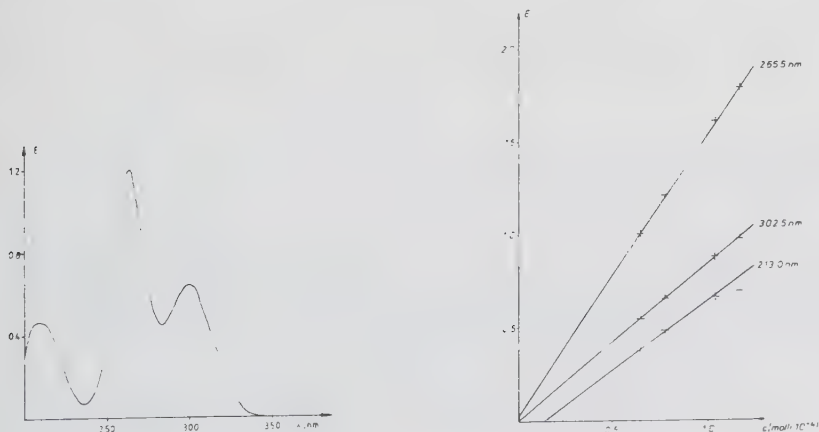


Abb.23:  $\text{H-CO-NCH}_3\text{-CS-SC}_2\text{H}_5$  : Elektronenanregungsspektrum und Verdünnungsreihe.

#### 4.4. N,N'-Diformyl-N,N'-dimethylthiuramdisulfid

##### 4.4.1. Darstellung und Eigenschaften



Man suspendiert 1 g (5.8 mmol)  $\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]$  in 40 ml absolutem Ethanol und kühlt die Mischung unter Feuchtigkeitsausschluß auf  $0^\circ\text{C}$  ab. Unter intensivem Rühren wird langsam eine Lösung von 0.8 g (3.1 mmol)  $\text{J}_2$  in 40 ml absolutem Ethanol zugetropft bis an der Eintropfstelle keine Entfärbung des Jod mehr auftritt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei  $20^\circ\text{C}$  im Vakuum extrahiert man den Rückstand mit Ether, wobei KJ ungelöst zurückbleibt. Der Ether wird im Vakuum bei  $20^\circ\text{C}$  abgezogen; dabei fällt das Produkt bereits kristallin an. Durch Umfällen aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petroleumbenzin ( $50-75^\circ\text{C}$ ) erhält man gelbe, plättchenförmigen Kristalle.

Ausbeute: 0.3 g (1.2 mmol) gelbe Kristalle = 40 % d. Theorie bezogen auf  $\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]$ .

Elementaranalyse: C: gef. 26.94 (ber. 26.80)

H: gef. 3.18 (ber. 2.98)

N: gef. 10.60 (ber. 10.44)

S: gef. 48.04 (ber. 47.86)

Dichte:  $d_4^{20} = 1.088(5) \text{ g/cm}^3$  (Schwebemethode,  $\text{BaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ )

Schmelzpunkt:  $69-70^\circ\text{C}$  unter Zersetzung

Das stabile blaßgelbe Disulfid ist in allen organischen Lösungsmitteln außer Petroleumbenzin löslich, unlöslich ist es in  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### 4.4.2. IR-Spektren

Tab.94:  $(\text{H-CO-NCH}_3\text{-CS-S})_2$ : Infrarotspektrum und mögliche Zuordnung der Banden. Jasco IRA-2 (4000-400  $1/\text{cm}$ ). (Abb. A.3.11.: S. 207).

| [1/cm] | mögliche Zuordnung                                      | [1/cm]      | mögliche Zuordnung                   |
|--------|---------------------------------------------------------|-------------|--------------------------------------|
| 2920m  | $\nu(\text{CH}_3)$                                      | 1108w.br.sh |                                      |
| 2850w  | $\nu(\text{C-H})$                                       | 1067s       | } $\nu(\text{C=S}), \nu(\text{C-S})$ |
| 1690s  | $\nu(\text{C=O})$                                       | 1055s       |                                      |
| 1460m  | } $\delta_{\text{as}}(\text{NCH}_3)$                    | 986s        | $\rho(\text{NCH}_3)$                 |
| 1420m  |                                                         | 882w        |                                      |
| 1382w  | } $\delta_{\text{s}}(\text{NCH}_3)$                     | 855w        |                                      |
| 1375w  |                                                         | 728m        | $\delta(\text{NCO})$                 |
| 1300s  | } $\nu(\text{CN}), \nu(\text{CS}), \delta(\text{CH}_3)$ | 668m        |                                      |
| 1253s  |                                                         | 548w        |                                      |
| 1204m  |                                                         | 530w        |                                      |
| 1130m  |                                                         |             |                                      |

Die Zuordnung erfolgt durch Vergleich mit den Spektren der N-Formyl-N-methyldithiocarbamate. Abgesehen von den Absorptionen zwischen 1200 und 1100  $1/\text{cm}$  ähnelt das Spektrum denen der N-Formyl-N-methyldithiocarbamidsäureester. Somit ist für das Disulfid eine ähnliche Struktur wie für die Estern anzunehmen.

Die S-S-Streckschwingung ist im IR-Spektrum nur mit geringer Intensität bei 500  $1/\text{cm}$  zu erwarten [27].

Die Duplettbildung zahlreicher Banden kann durch das Vorliegen verschiedener Konformere oder durch Gleichtakt- und Gegentakt-schwingungen der beiden Molekülhälften erklärt werden.

Im gelösten Zustand konnten in den NMR-Spektren keine Aufspaltungen beobachtet werden (s. Kap. 4.4.3.; S. 144).

Interessant ist die Übereinstimmung der Lage der  $\nu(\text{C=S}), \nu(\text{C-S})$ -Schwingungen mit der des N-Methyl-1,2,4-dithiazol-3,5-dithions ( $\nu(\text{C=S}), \nu(\text{C-S})$ : 1073  $1/\text{cm}$ ). Die gleiche Übereinstimmung findet man in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren beim Signal des -N- $^{13}\text{CS-S}$ -Kohlenstoffs (s. Kap. 4.4.3.; S. 144).

#### 4.4.3. NMR-Spektren

---

$^1\text{H-NMR}$  (5 %ige Lösung in  $\text{CDCl}_3$  (= 7.27 ppm),  $T = 305 \text{ K}$ ,

relative Intensitäten in Klammern, Abb. B.3.1.8.; S. 230):

$\delta(^1\text{H-C=O})$ : 9.71 ppm (1.0),  $\delta(^1\text{H}_3\text{C-N})$ : 3.64 ppm (3.0)

$^{13}\text{C-NMR}$  (20 %ige Lösung in  $\text{CDCl}_3$  (= 77.00 ppm,  $T = 305 \text{ K}$ ,

Abb. B.3.2.7.; S. 232):

$\delta(^{13}\text{C=O})$ : 161.4 ppm,  $\delta(^{13}\text{CS}_2)$ : 197.4,  $\delta(^{13}\text{CH}_3)$ : 35.2 ppm

Die Zuordnung der Signale erfolgt durch Vergleich mit den Estern und den Salzen der N-Formyl-N-methyldithiocarbamidsäure. Wie bei den Estern wird eine Hochfeldverschiebung des Formylprotons in Relation zu den Salzen beobachtet. Die N-CH<sub>3</sub>-Resonanzen sind tieffeldverschoben ( $^1\text{H-NMR}$ : 0.13 ppm,  $^{13}\text{C-NMR}$ : 2.3 ppm gegenüber  $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4][\text{S}_2\text{C-NCH}_3\text{-CO-H}]$  bzw.  $^1\text{H-NMR}$ : 0.12 ppm,  $^{13}\text{C-NMR}$ : 2.5 ppm gegenüber H-CO-NCH<sub>3</sub>-CS-SCH<sub>3</sub>). Das  $^{13}\text{CS}_2$ -Kohlenstoffatom-Signal ist 27 ppm gegenüber  $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4][\text{S}_2\text{C-NCH}_3\text{-CO-H}]$  bzw. 9 ppm gegenüber H-CO-NCH<sub>3</sub>-CS-SCH<sub>3</sub> hochfeldverschoben.

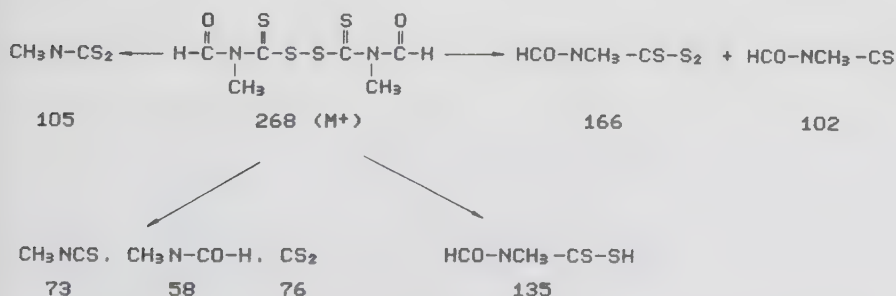
Diese Veränderungen sind auf den +M-Effekt der Disulfidbrücke zurückzuführen (vgl. dazu auch das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von N-Methyl-1.2.4-dithiazol-2.5-dithion s. Kap 5.4.3.; S. 167).

#### 4.4.4. Massenspektren

Tab.95:  $(\text{H-CO-NCH}_3\text{-CS}_2)_2$ : Massenspektrum ( $T = 20^\circ\text{C}$ ) und zugeordnete Fragmente.

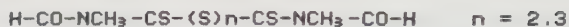
| m/e | Hr[%] | Zuordnung                              | m/e | Hr[%] | Zuordnung                             |
|-----|-------|----------------------------------------|-----|-------|---------------------------------------|
| 336 | 23.3  | $\text{M}^+ + 3\text{S} - \text{CO}$   | 105 | 17.0  | $\text{CH}_3\text{CS}_2^+$            |
| 334 | 37.9  |                                        | 104 | 52.4  |                                       |
| 332 | 54.9  | $\text{M}^+ + 2\text{S}$               | 102 | 31.1  | $\text{HCONCH}_3\text{CS}^+$          |
| 273 | 10.7  |                                        | 78  | 17.5  |                                       |
| 271 | 14.6  | $\text{M}^+ + \text{S} - \text{HCO}$   | 77  | 67.0  |                                       |
| 268 | 24.8  | $\text{M}^+$                           | 76  | 60.7  | $\text{CS}_2^+$                       |
| 258 | 11.7  |                                        | 75  | 69.4  |                                       |
| 256 | 18.9  | $\text{S}_8^+$                         | 74  | 60.6  | $\text{CH}_3\text{NCSH}^+$            |
| 238 | 23.3  |                                        | 73  | 70.0  | $\text{CH}_3\text{NCS}^+$             |
| 237 | 16.5  |                                        | 72  | 56.3  | $\text{CH}_2\text{NCS}^+$             |
| 236 | 100.0 | $\text{M}^+ - \text{S}$                | 71  | 21.8  | $\text{CHNCS}^+$                      |
| 204 | 70.4  | $\text{M}^+ - 2\text{S}$               | 70  | 10.2  | $\text{CNCS}^+$                       |
| 178 | 39.3  | $\text{HCONCH}_3\text{CS}_2^+$         | 64  | 11.2  | $\text{S}_2^+$                        |
| 168 | 17.5  |                                        | 59  | 55.8  | $\text{HNCS}^+$                       |
| 167 | 39.8  |                                        | 58  | 33.0  | $\text{NCS}^+$                        |
| 166 | 52.9  | $\text{HCONCH}_3\text{CS}_2^+$         | 45  | 28.6  | $\text{HCONH}_2^+ \cdot \text{HCS}^+$ |
| 137 | 51.0  |                                        | 44  | 22.3  | $\text{CS}^+ \cdot \text{HCONH}^+$    |
| 135 | 26.7  | $\text{HCONCH}_3\text{CS}_2\text{H}^+$ | 42  | 24.3  | $\text{HCNCH}_3^+$                    |
| 134 | 37.9  |                                        | 41  | 32.5  | $\text{CNCH}_3^+$                     |
| 132 | 18.9  |                                        |     |       |                                       |

mögliches Zerfallsschema



Die Fragmente mit  $m/e > 268$  sind durch Einbau von weiterem Schwefel

in die Disulfidbrücke zu erklären:



Die entstehenden Tri- und Tetrasulfide können dann wieder wie das Disulfid zerfallen. Ein Beweis dieser Reaktionen im Massenspektrometer durch metastabile Peaks kann leider nicht vorgelegt werden.

Felddesorptionsmassenspektrum (11 KV, 20°C):

$m/e = 270, \text{M}^+(34\text{S}) \quad (17.4 \%)$

$m/e = 269, \text{M}^+(13\text{C}, 33\text{S}) \quad (9.2 \%)$

$m/e = 268, \text{M}^+(32\text{S}) \quad (100.0 \%)$

$m/e = 134, \text{M}^+/2 \quad (10.4 \%)$

#### 4.4.5. Elektronenanregungsspektrum

$\text{H-CO-NCH}_3\text{-CS-S-S-CS-NCH}_3\text{-CO-H}$  (Diethylether, 25°C,

$8.35 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ , Abb. 22):

|                              | 212 nm | 257 nm | 280sh nm |
|------------------------------|--------|--------|----------|
| $\epsilon [\text{l/mol cm}]$ | 14400  | 19400  |          |

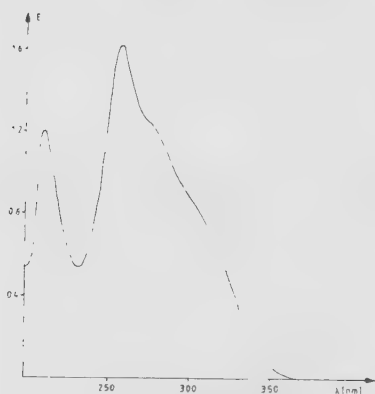
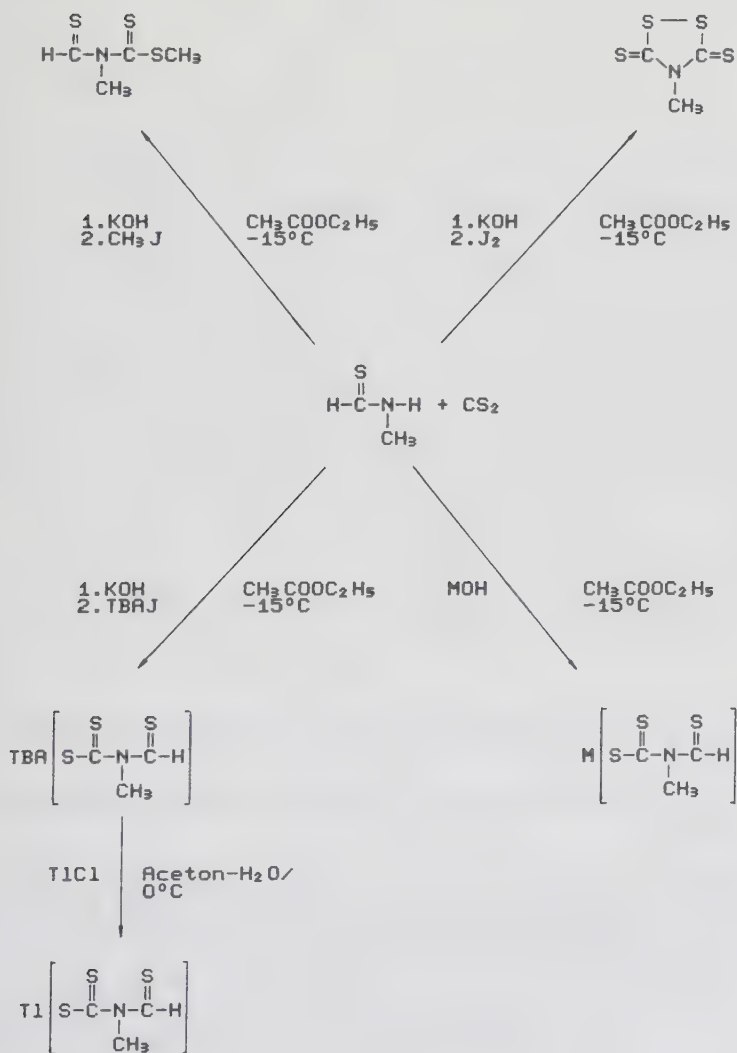


Abb.24:  $(\text{H-CO-NCH}_3\text{-CS-S-})_2$ : Elektronenanregungsspektrum.

# 5. Die N-Methyl-N-thioformyldithiocarbamidsäure und ihre Derivate

## N-Methyl-N-thioformyldithiocarbamate - Synthesewege



M = K, Rb, Cs

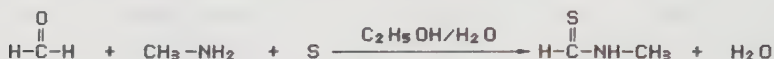
TBA = [N(n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>4</sub>]

## 5.1. Salze der N-Methyl-N-thioformyldithiocarbamidsäure

### 5.1.1. Darstellung

#### 5.1.1.1. Darstellung von N-Methylthioformamid

Zur Darstellung von N-Methylformamid ist bislang nur das folgende Verfahren veröffentlicht worden [120-122].



Da diese Reaktionsführung nur 16 % Ausbeute liefert, wurde in Analogie zur Darstellung des Thioformamid die Schwefelung des N-Methylformamids mit  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  in THF durchgeführt.

In einem 4 l Kolben wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit zu einer intensiv gerührten Lösung von 390 g (6.6 mol) N-Methylformamid in 3 l THF (destilliert über KOH-Pulver) innerhalb einer Stunde 300 g (0.68 mol)  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  so zugegeben, daß die Temperatur zwischen 30° und 35°C bleibt. Nach 6-stündigem Rühren bei 20°C und 12-stündigem Aufbewahren bei 8°C im Kühlschrank destilliert man das THF am Rotationsverdampfer bei 30°C ab und extrahiert das zurückbleibende Öl mit 1 l Ether. Nach Filtration wird das Lösungsmittel erneut abdestilliert und der Rückstand in 1 l Ether aufgenommen. Erneute Filtration und Abziehen des Ethers liefert ein gelbes Öl, dessen Brechungsindex ( $n_D^{20} = 1.6060$ ) nur noch minimal von dem in der Literatur angegebenen ( $n_D^{20} = 1.6088$  [120-122]) abweicht, so daß sich für den weiteren präparativen Einsatz eine Destillation des Rohprodukts nicht lohnt.

Destillation bei 65°C und 0.05 Torr liefert eine rötlich gefärbte Flüssigkeit,  $n_D^{20} = 1.6085$

Ausbeute: 230 g (3.07 mol) = 46 % d. Theorie bezogen auf N-Methylformamid.

Das hier angegebene Verfahren liefert bei geringerem Arbeitsaufwand eine wesentlich höhere Ausbeute als die bislang bekannte Synthese.

### 5.1.1.2. Darstellung von $M[S_2C-NCH_3-CS-H]$ mit $M = K, Rb, Cs$



Zu einer gut gerührten Lösung von 3.2 g (0.04 mol) N-Methylthioformamid und von 4.6 g (0.06 mol)  $\text{CS}_2$  in 100 ml Essigsäureethylester gibt man bei  $-15^\circ\text{C}$  und unter Argon als Schutzgas 0.037 mol MOH (2.1 g KOH, 5.1 g  $\text{RbOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 6.2 g  $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei rasch rot. Sobald die Lösung klar ist, wird sie nach Filtration von etwas Niederschlag am Rotavapor bei  $0-10^\circ\text{C}$  auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengt. Durch Eintropfen der so erhaltenen roten Lösung bei  $10^\circ\text{C}$  in 400 ml absolutes Benzol erhält man die Produkte als intensiv rot gefärbte Pulver. Nach Absaugen unter Argon wird noch mehrmals zuerst mit Benzol, dann mit Petroleumbenzin (Siedebereich bis  $40^\circ\text{C}$ ) gewaschen. Entfernen von Lösungsmitteln durch Anlegen eines Ölpumpenvakuums ist nicht möglich, da sich die Substanzen im Vakuum zersetzen (s. Kap. 5.1.6.: S. 152 Thermogravimetrie). Infolgedessen wird anhaftendes Lösungsmittel durch Durchblasen von Argon durch die pulvrigen Produkte entfernt.

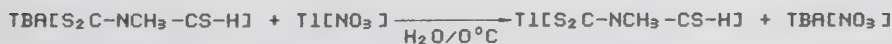
Ausbeuten:  $K[S_2C-NCH_3-CS-H]$ : 5.5 g blaßrotes Pulver = 73 % d.

Th. bez. auf KOH.

$\text{Rb}[S_2C-NCH_3-CS-H]$ : 7.2 g leuchtend rotes Pulver = 76 % d. Th. bez. auf  $\text{RbOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Cs}[S_2C-NCH_3-CS-H]$ : 8.6 g ziegelrotes Pulver = 76 % d. Th. bez. auf  $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

### 5.1.1.3. Darstellung von $\text{Tl}[S_2C-NCH_3-CS-H]$



Zu einer gut gerührten Lösung von 2.0 g (5.3 mmol)  $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4][S_2C-NCH_3-CS-H]$  in 50 ml Aceton wird bei  $0^\circ\text{C}$  unter Argon eine Lösung von 1.4 g (5.3 mmol)  $\text{TlNO}_3$  in 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  langsam zugetropft. Der sofort ausfallende rostrote Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser und Ether gewaschen und im Vakuumexsikkator über Sicapent getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ.

#### 5.1.1.4. Darstellung von $[N(n-C_4H_9)_4]_2[CS_2C-NCH_3-CS-H]$



Man stellt, wie unter 5.1.1.2.: S. 149 beschrieben, eine Lösung von  $K[CS_2C-NCH_3-CS-H]$  in Essigsäureethylester bei  $-15^\circ C$  her (2.1 g (37 mmol) KOH, 3.2 g (40 mmol) N-Methylthioformamid, 4.6 g (60 mmol)  $CS_2$ , 100 ml Essigsäureethylester). Zu der klaren Lösung werden 14.5 g (37 mmol)  $[N(n-C_4H_9)_4]_2J$  zugegeben. Bereits nach kurzer Zeit fällt ein großer Teil des Produkts aus. Nach Eingießen des Reaktionsgemisches in 500 ml Eiswasser destilliert man den Essigsäureethylester am Rotationsverdampfer bei  $20^\circ C$  ab.

Der voluminöse graurote Niederschlag in Wasser wird abgesaugt, mehrmals mit Eiswasser und schließlich mit Ether gewaschen. Trocknung erfolgt über Sicapent im Vakuum. Durch Lösen der Substanz bei Zimmertemperatur in Acetonitril und langsame Kristallisation bei  $-20^\circ C$  erhält man schwarzrote Kristallnadeln.

Ausbeute: 11.9 g (0.03 mol) schwarzrote Kristalle = 82 % d. Theorie bezogen auf KOH.

#### 5.1.2. Elementaranalysen

Tab.96: Elementaranalysen von N-Formyl-N-methyldithiocarbamaten, die berechneten Werte sind in Klammern angegeben.

| Verbindung   | C [%]        | H [%]        | N [%]       | M [%]        |
|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|
| K[MTFDTCT]   | 20.01(19.03) | 2.71( 2.13)  | 8.29( 7.40) | 21.30(20.64) |
| Rb[MTFDTCT]  | 14.97(15.29) | 1.85( 1.71)  | 6.15( 5.94) | 36.40(36.26) |
| Cs[MTFDTCT]  | 12.88(12.73) | 1.61( 1.42)  | 5.22( 4.95) | 45.18(45.62) |
| TBA[MTFDTCT] | 58.29(58.11) | 10.51(10.18) | 7.43( 7.13) |              |
| TI[MTFDTCT]  | 9.30(10.16)  | 1.29( 1.13)  | 3.12( 3.95) |              |

K[MTFDTCT]: S: gef.60.10 (ber.59.90)

### 5.1.3. Eigenschaften

Die hellrot bis dunkelrot gefärbten N-Methyl-N-thioformyl-dithiocarbamate zeigen eine Farbvertiefung beim Übergang vom K- zum Cs-Salz. Die extrem instabilen Alkalimetallsalze sind nur bei  $-78^{\circ}\text{C}$  einige Zeit haltbar. Dahingegen sind die Tetrabutylammoniumverbindung und das Thalliumsalz relativ stabil.

In protischen Lösungsmitteln (z.B. Wasser, Alkohole) erfolgt rasche Zersetzung (s. Kap. 5.1.8.; S. 156). Gute Löslichkeit findet man in DMF, Acetonitril, Essigsäureethylester und Aceton. In diesen Lösungsmitteln ist bei  $-78^{\circ}\text{C}$  die Zersetzungsgeschwindigkeit sehr gering. Das Thalliumsalz konnte in keinem der gängigen Lösungsmittel gelöst werden, das Tetrabutylammoniumsalz ist in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$  gut löslich.

### Dichten

Methoden: pyknometrisch (pyk) oder Schwebemethode (Sbm)

Tab. 97:  $\text{M}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CS}-\text{H}]$  mit  $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{TBA}$ . Tl: Dichten [in  $\text{g}/\text{cm}^3$ ], Molvolumina [in  $\text{cm}^3/\text{Mol}$ ] und Kationenradien [in  $\text{\AA}$ ] nach AHRENS [3].

| Substanz                     | $d_4^{20}$ | Methode | $V_M$  | $r^+$ |
|------------------------------|------------|---------|--------|-------|
| $\text{K}[\text{MTFDTCl}]$   | 1.571(5)   | Sbm(a)  | 120.53 | 1.33  |
| $\text{Rb}[\text{MTFDTCl}]$  | 1.936(5)   | Sbm(b)  | 121.75 | 1.47  |
| $\text{Cs}[\text{MTFDTCl}]$  | 2.305(5)   | Sbm(b)  | 122.73 | 1.67  |
| $\text{Tl}[\text{MTFDTCl}]$  | 2.671(2)   | pyk(d)  | 132.75 | 1.47  |
| $\text{TBA}[\text{MTFDTCl}]$ | 1.090(5)   | Sbm(c)  | 360.31 | -     |

a =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ , b =  $\text{CCl}_4/\text{CHBr}_3$ , c = Ether/ $\text{CCl}_4$ .

d = Petroleumbenzin ( $100-140^{\circ}\text{C}$ )

Zwischen Kationenradius und Molvolumen der K-, Rb-, Cs-Salze läßt sich folgende lineare Beziehung aufstellen (Abb.D.4.; S. 240)

$$r_K = 0.15 V_M - 17.11$$

Nach GATTOW [61] ist zu erwarten, daß die drei Verbindungen isostrukturell sind.

## Schmelzpunkte

Tab.98:  $\text{MCS}_2\text{C-NCH}_3\text{-CS-H}$  mit  $\text{M} = \text{K, Rb, Cs, TBA}$ . Tl: Schmelzpunkte (Heiztischmikroskop, keine Thermometerkorrektur).

| Substanz     | T [°C] | (Bemerkung)                                 |
|--------------|--------|---------------------------------------------|
| K[MTFDTCl]   | 94-96  | Schmp. Zers. (hellgelbe Schmelze)           |
| Rb[MTFDTCl]  | 78-79  | Schmp. Zers. (gelbe Schmelze)               |
| Cs[MTFDTCl]  | 56-58  | Schmp. Zers. (gelbe Schmelze)               |
| Tl[MTFDTCl]  | 98     | Zers. (Schwarzfärbung)                      |
| TBA[MTFDTCl] | 89-91  | Schmp. Zers. (rote, dann farblose Schmelze) |

## 5.1.4. Thermogravimetrie

Wie bei den N-Formyl-N-methyldithiocarbamaten erhält man bei der Pyrolyse des Kalium-N-methyl-N-thioformyldithiocarbamats im Öl-pumpenvakuum bei 300°C ein hartes schwarzes Produkt, das aus Kohlenstoff und einer wasserlöslichen Fraktion besteht. Gemäß dem IR-Spektrum, dem Massenspektrum und den Fällungsreaktionen mit  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Ag}^+$  ist das Produkt identisch mit dem Rückstand der Pyrolyse von Kalium-N-formyldithiocarbamat.

Pyrolyse-Massenspektrum von  $\text{K[S}_2\text{C-NCH}_3\text{-CS-H]}$  bei 50°C (s. Kap. 5.1.7.: S. 156): Hauptfragmente bei  $m/e = 76$  ( $\text{CS}_2^+$ ),  $m/e = 75$  ( $\text{HCSNHCH}_3^+$ ),  $m/e = 45$  ( $\text{HCS}^+$ ).

Wie bei den N-Formyl-N-methyldithiocarbamaten ist als erster Pyrolyseschritt die  $\text{CS}_2$ -Abspaltung anzunehmen. Ebenso verlangsamt sich die zunächst rasche Gewichtsabnahme mit steigender Temperatur. Die Rückstandsmassen nach Metallmassenabzug sind nicht einheitlich. Reihenfolgen abnehmender thermischer Stabilität:  $\text{Tl} > \text{Cs} > \text{K, Rb}$

Tab.99: Thermogramme von N-Formyl-N-methyldithiocarbamaten, 20-1000°C. Aufheizrate 10°/min. Einwaagen zwischen 2 und 4 mg. Abb. C.4.1. u. 2.: S. 239.

| Substanz    | T [°C]  | Gewichtsabnahme[%] | Bemerkung                     |
|-------------|---------|--------------------|-------------------------------|
| K[MTFDTCl]  | 20-197  | 57.5               | $\Delta\text{CS}_2 = 40.2 \%$ |
| Rb[MTFDTCl] | 20-228  | 41.6               | $\Delta\text{CS}_2 = 32.3 \%$ |
| Cs[MTFDTCl] | 60-364  | 35.8               | $\Delta\text{CS}_2 = 26.9 \%$ |
| Tl[MTFDTCl] | 65-220  | 32.6               | $\Delta\text{CS}_2 = 21.5 \%$ |
|             | 350-512 | 6.5                |                               |
|             | 620-870 | 63.9               |                               |

## 5.1.5. IR-Spektren

Tab.100:  $\text{MCS}_2\text{C-NCH}_3\text{-CHS}$  mit  $\text{M} = \text{K, Rb, Cs, Tl}$ .  $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4]$ :  
 $\text{B} = \text{Beckmann IR 4220 (4000-250 1/cm)}$ ,  $\text{J} = \text{Jasco IRA-2 (4000-400 1/cm)}$ . Abb. A.4.1.-5.; S. 208.

| K[MTFDTG] | Rb[MTFDTG] | Cs[MTFDTG]        | Tl[MTFDTG] | TBAC[MTFDTG] | mögliche<br>[1/cm](J) [1/cm](J) [1/cm](J) [1/cm](J) [1/cm](B) Zuordnung |
|-----------|------------|-------------------|------------|--------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 3000w     | 2995w      |                   |            |              | $\nu\text{s}(\text{CH}_3)$                                              |
| 2960w.sh  | 2960w      | 2950m.sh          | 2960w.sh   |              | $\nu\text{s}(\text{CH}_3)$                                              |
| 2930w     | 2920w      | 2920m             | 2920w      |              |                                                                         |
| 2855w     | 2850w.sh   | 2851m             | 2850w      |              | $\nu(\text{C-H})$                                                       |
| 1630w     | 1630m      | 1633m             | 1632w      |              | Zers.                                                                   |
| 1505m.br  | 1495s.br   | 1490s.br          | 1510w.br   |              | Zers.                                                                   |
| 1440m     | 1440m      | 1455m.sh          | 1438w      | 1448m        | $\delta\text{as}(\text{CH}_3)$                                          |
| 1412m     | 1420m      | 1438m.sh          | 1415w      | 1425m        |                                                                         |
| 1385w.sh  | 1395m      | 1390m             | 1385w      | 1380m        | $\delta\text{s}(\text{CH}_3)$                                           |
| 1365s     | 1365s      | 1340m.br          | 1363s      | 1356s        | $\nu(\text{CN})$ , $\nu(\text{CS})$ ,<br>$\delta(\text{CH}_3)$          |
| 1330s     | 1330s      | 1317m.br          | 1337s      | 1335w.sh     |                                                                         |
| 1175m     | 1175m      |                   | 1175m      | 1178w.sh     |                                                                         |
| 1165m     | 1165m      | 1165mw            |            | 1168w        |                                                                         |
| 1110m     | 1110m      | 1100mw            | 1095w      | 1115s        | $\rho(\text{CH}_3)$ , $\nu(\text{C=S})$ ,<br>$\nu(\text{CN})$           |
| 1090w     | 1090m      | 1060m.sh          | 1082mw     | 1080w        |                                                                         |
| 1074w     | 1075m.sh   |                   | 1070mw     | 1067w        |                                                                         |
| 1038s     | 1040s      | 1035s<br>1015s.sh | 1035s      | 1017vs       | $\nu\text{s}(\text{CS}_2)$                                              |
| 980m      | 978m       | 990m              |            |              | $\rho(\text{CH}_3)$                                                     |
| 955m      | 954m       | 956m              | 974w       | 961s         |                                                                         |
| 908w      | 908w       | 915w              | 890m       | 905w         | $\nu(\text{CS})$ , $\rho(\text{CH}_3)$                                  |
| 865m      | 862m       | 867w              | 862m       | 872s         |                                                                         |
| 662m      | 660m       | 660w.br           | 660mw      | 680m         | $\delta(\text{NCS})$                                                    |
| 607w      | 606w       | 608w              | 600w.br    |              |                                                                         |
| 562w      | 560w       | 562w              |            |              |                                                                         |
| 466w      | 495w       | 468w              | 490w       |              |                                                                         |
| 448w      | 448w       |                   | 447w       | 457w         |                                                                         |
| 405vw     | 405vw      |                   |            | 402vw        |                                                                         |

Absorptionen des Tetrabutylammoniumkations: 2975s, 2945m, 2885m, 1480m, 1470m, 1132w, 1041w, 938mw, 888w, 748w Zuordnung: siehe IR-Spektrum von N-Formyldithiocarbamaten (Kap. 2.1.5.; S. 23).

Im Gegensatz zu den Sauerstoffderivaten tritt bei den N-Thioformyl-dithiocarbamaten nach Einführung der Methylgruppe am Stickstoff eine starke Komplizierung der Spektren ein. Bei den Alkalimetallsalzen findet man zudem Banden, die auf Zersetzung schließen lassen (Absorptionen zwischen 1600 und 1500  $1/\text{cm}$ ).

Die Zuordnung der Banden wurde gemäß der zusammenfassenden Diskussion der IR-Spektren von (Thio-)formyldithiocarbamaten durchgeführt. Eine Interpretation der vorliegenden Spektren ist sehr gewagt: analog den N-Formyldithiocarbamaten ist die asymmetrische  $\text{CS}_2$ -Streckschwingung durch die Methylsubstitution zu höheren Wellenzahlen verschoben ( $\Delta = 90$   $1/\text{cm}$ ) und liegt ungefähr 10  $1/\text{cm}$  niedriger als in den N-Formyl-N-methyldithiocarbamaten.

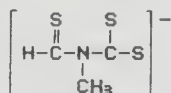
Da jedoch Kopplungen mit Deformationsschwingungen der  $\text{N-CH}_3$ -Gruppe zu erwarten sind, soll eine Interpretation unterbleiben.

Drastische Bandenverschiebungen beim  $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4][\text{S}_2\text{C-NCH}_3\text{-CS-H}]$  in allen Bereichen des Spektrums lassen vermuten, daß hier ähnliche Verhältnisse wie beim  $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4][\text{S}_2\text{C-NH-CS-H}]$ , d.h.

Wechselwirkungen Kation-Anion nur über die  $\text{CS}_2$ -Gruppe, vorliegen.

### 5.1.6. NMR-Spektren

Tab.101:  $M[S_2C-NCH_3-CS-H]$  mit  $M = K, Cs, Rb, [N(n-C_4H_9)]$ :  $^1H$ -NMR-Spektren, chemische Verschiebungen [in ppm], 5 %ige Lösungen in Aceton- $d_6$  (= 2.51 ppm) und  $CDCl_3$  (= 7.27 ppm). Die relativen Intensitäten bezogen auf das Formylproton sind in Klammern angegeben.  
Abb. B.4.1.u.2.: S. 233.



| Substanz     | LM            | T[K] | $\delta(C-H)$ | $\delta(CH_3)$ |
|--------------|---------------|------|---------------|----------------|
| K[MTFDTCl]   | Aceton- $d_6$ | 200  | 11.59Si (1.0) | 3.88Si (2.9)   |
| Rb[MTFDTCl]  | Aceton- $d_6$ | 200  | 11.58Si (1.0) | 3.87Si (3.0)   |
| Cs[MTFDTCl]  | Aceton- $d_6$ | 200  | 11.51Si (1.0) | 3.85Si (3.1)   |
| TBA[MTFDTCl] | $CDCl_3$      | 305  | 11.51Si (1.0) | 3.98Si (2.8)   |

Die durch die Hygroskopizität des Aceton- $d_6$  verursachten  $H_2O$ -Signale liegen zwischen 3.1 und 3.2 ppm.

Signale des Tetrabutylammoniumkations:  $\delta(NCH_3)$ : 3.31-3.12Mu (8.5),  
 $\delta(-CH_2-CH_2-)$ : 1.90-1.02Mu (17.0),  $\delta(-CH_3)$ : 0.94Tr (13.0).

Tab.102:  $M[S_2C-NCH_3-CS-H]$  mit  $M = K, Rb, Cs, [N(n-C_4H_9)]$ :  
 $^{13}C$ -NMR-Spektren, chemische Verschiebungen [in ppm], 20 %ige Lösungen in  $CDCl_3$  (= 77.00 ppm), und Aceton- $d_6$  (= 29.80 ppm). Abb. B.3.2.1-3.: S. 234.

| Substanz     | LM            | T[K] | $\delta(^{13}CH_3)$ | $\delta(^{13}CS)$ | $\delta(^{13}CS_2)$ |
|--------------|---------------|------|---------------------|-------------------|---------------------|
| K[MTFDTCl]   | Aceton- $d_6$ | 200  | 37.3                | 193.3             | 222.2               |
| Rb[MTFDTCl]  | Aceton- $d_6$ | 200  | 37.4                | 193.5             | 222.6               |
| Cs[MTFDTCl]  | Aceton- $d_6$ | 200  | 37.4                | 193.4             | 222.7               |
| TBA[MTFDTCl] | $CDCl_3$      | 273  | 38.2                | 194.1             | 223.6               |

Signale des Tetrabutylammoniumkations:  $\delta(N-^{13}CH_2)$ : 58.6,  
 $\delta(-^{13}CH_2-CH_2-)$ : 23.9,  $\delta(-CH_2-^{13}CH_2-)$ : 19.8,  $\delta(-CH_2-^{13}CH_3)$ : 13.9

Zur Zuordnung und Interpretation der Signale im Vergleich mit denen der anderen Anionen s. Kap. 6.3.: S. 178.

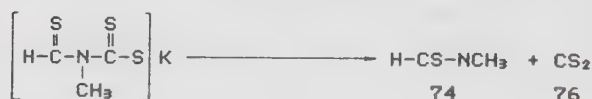
Erwartungsgemäß treten keine signifikanten Veränderungen in den Resonanzlagen der vier Salze auf.

### 5.1.7. Massenspektrum von $\text{K[S}_2\text{C-NCH}_3\text{-CS-H]}$

Tab.103:  $\text{K[S}_2\text{C-NCH}_3\text{-CS-H]}$ : Massenspektrum unter pyrolytischen Bedingungen ( $T = 50^\circ\text{C}$ ) und zugeordnete Fragmente.

| m/e | Hr[%] | Zuordnung                                 | m/e | Hr[%] | Zuordnung                     |
|-----|-------|-------------------------------------------|-----|-------|-------------------------------|
| 119 | 28.0  | $\text{HCSNCH}_3\text{CSH}^+$             | 60  | 57.6  | $\text{HCSNH}^+$              |
| 116 | 12.9  | $\text{HCSNCH}_3\text{CSH}^+ - 3\text{H}$ | 59  | 22.7  | $\text{HCSN}^+$               |
| 103 | 8.3   | $\text{HCSNCS}^+$                         | 47  | 27.3  | $\text{SCH}_3^+$              |
| 78  | 22.0  | $\text{CS}_2^+ + 2\text{H}$               | 46  | 34.1  | $\text{SCH}_3^+ - 1\text{H}$  |
| 77  | 26.5  | $\text{CS}_2^+ + 1\text{H}$               | 45  | 84.1  | $\text{HCS}^+$                |
| 76  | 97.0  | $\text{CS}_2^+$                           | 44  | 40.9  | $\text{CS}^+$                 |
| 75  | 100.0 | $\text{HCSNHCH}_3^+$                      | 43  | 18.9  | $\text{CNCH}_3^+ + 2\text{H}$ |
| 74  | 62.9  | $\text{HCSNCH}_3^+$                       | 42  | 16.4  | $\text{HCNCH}_3^+$            |
| 73  | 52.3  | $\text{SCNCH}_3^+$                        | 41  | 59.1  | $\text{CNCH}_3^+$             |
| 72  | 22.7  | $\text{SCNCH}_3^+ - 1\text{H}$            | 40  | 31.8  | $\text{CNCH}_3^+ - 1\text{H}$ |

mögliches Zerfallsschema



Das Fragment bei  $m/e = 119$  läßt sich durch Rekombination erklären:  
 $\text{H-CS-NCH}_3 + \text{HCS} \longrightarrow \text{H-CS-NCH}_3\text{-CS-H}$

### 5.1.8. Elektronenanregungsspektrum und Zerfall

von  $\text{K[S}_2\text{C-NCH}_3\text{-CS-H]}$  in Wasser

Da sich N-Methyl-N-thioformyldithiocarbamate in wässriger Lösung zersetzen, wurden die Extinktionen  $E^\circ$  bei verschiedenen Konzentrationen durch kinetische Messungen ermittelt.

Zur Untersuchung der Zersetzung wurden 100 mg  $\text{K[S}_2\text{C-NCH}_3\text{-CS-H]}$  in 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und 4 Tage bei  $20^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Nach Abdestillieren des Wassers bei  $20^\circ\text{C}$  im Vakuum wurde der blaßgelbe Rückstand IR-spektroskopisch untersucht.

Der Vergleich mit IR-Spektren des N-Methylthioformamids und des

Natrium-N-methyldithiocarbamats ergab gute Übereinstimmung.

IR-Spektrum(Leitz III G. KBr-Preßling): 3390vs. 2960m. 1635s. 1613s. 1535s. 1515s. 1430m. 1393m. 1333ms. 1167s. 1140m. 1110m.sh. 1015m.sh. 1000ms. 957vs. 943s. 837m.br. 755m. 676ms.br. 617ms.br.

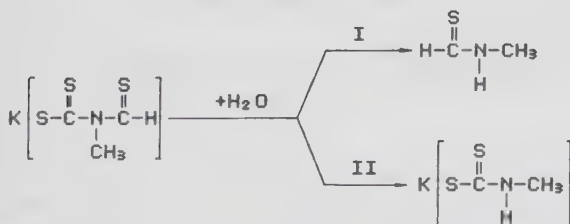
$\text{Na[S}_2\text{C-NHCH}_3\text{]}$  (Leitz III G. KBr-Preßling): 3413vs. 3330s. 3205s. 3030mw. 2940mw. 1626mw. 1527m. 1339m. 1164m. 1020vw. 952s. 935s. 758mw.br. 608m.

$\text{HCS-NHCH}_3$  (Beckmann IR 4220.kapillar): 3230mw. 3050mw. 3010mw. 2970m. 1535s. 1475ms. 1460ms. 1440w.sh. 1390s. 1295s. 1135w. 1020w.sh. 990s. 920w. 870s. 780m.br. 600m. 465w.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (gelöst in  $\text{DMSO-d}_6$  (= 39.50 ppm), 305 K) zeigt folgende Signale:

188.7 ppm, 29.7 ppm ( $\text{HCS-NHCH}_3$ : 188.4 ppm, 30.6 ppm ( $\text{DMSO-d}_6$ , 305 K) Darstellung nach Kap. 5.1.1.1.: S.148).  
215.2 ppm, 33.5 ppm ( $\text{Na[S}_2\text{C-NHCH}_3\text{]}$ : 214.9 ppm, 33.7 ppm ( $\text{DMSO-d}_6$ , 305 K) Darstellung nach [108])

Die Signale bei 29.7 und 33.5 ppm verhalten sich wie 1:4. folglich verläuft die Zersetzung bei  $20^\circ\text{C}$  ungefähr zu 20 % nach I und zu 80 % nach II.



Auf den Reaktionsmechanismus kann nicht eingegangen werden. Die zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten gemachte Annahme der Reaktion 1. Ordnung ist hier sicherlich nur zu Beginn der Zersetzung näherungsweise richtig (vgl. Kap. 3.1.8.: S. 89).

Tab.104:  $\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CS}-\text{H}]$ : Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der Absorption bei 327.5 nm in  $\text{H}_2\text{O}$  bei 25°C. kinetische Bestimmung der Extinktionen  $E^\circ$  zum Zeitpunkt des Lösens. Abb. 25.

| $c^\circ [\text{mol/l}]$     |               | $5.62 \cdot 10^{-5}$ | $7.68 \cdot 10^{-5}$ | $8.12 \cdot 10^{-5}$ | $9.34 \cdot 10^{-5}$ |
|------------------------------|---------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                              | $t[\text{s}]$ | $\ln E$              | $\ln E$              | $\ln E$              | $\ln E$              |
|                              | 180           | -0.654               | -0.462               | -0.342               | -0.205               |
|                              | 210           | -0.787               | -0.589               | -0.589               | -0.335               |
|                              | 240           | -0.926               | -0.703               | -0.703               | -0.470               |
|                              | 270           | -1.050               | -0.821               | -0.821               | -0.598               |
|                              | 300           | -1.165               | -0.942               | -0.942               | -0.717               |
|                              | 330           | -1.280               | -1.060               | -1.060               | -0.832               |
| $E^\circ$                    |               | 1.093                | 1.283                | 1.627                | 1.726                |
| $k [1/\text{s}]$             |               | $4.18 \cdot 10^{-3}$ | $3.97 \cdot 10^{-3}$ | $4.63 \cdot 10^{-3}$ | $4.20 \cdot 10^{-3}$ |
| $\bar{k} [1/\text{s}]$       |               | $4.3 \cdot 10^{-3}$  |                      |                      |                      |
| $t_{1/2} [\text{s}]$         |               | 160                  |                      |                      |                      |
| $\epsilon [1/\text{mol cm}]$ |               | 17700                |                      |                      |                      |

Der Extinktionskoeffizient der zusätzlich noch bei 475 nm (Schulter, breit) bei hohen Konzentrationen beobachteten Absorption konnte infolge Trübung nicht bestimmt werden. Verglichen mit dem Methylester der N-Methyl-N-thioformylthiocarbamidsäure sollte er zwischen 20 und 50  $1/\text{cm}$  liegen.

Bezüglich der Zuordnung der Banden s. Kap. 6.4.: S.183.

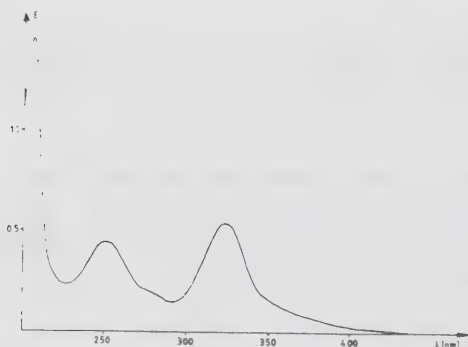


Abb.25:  $\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CS}-\text{H}]$ : Elektronenanregungsspektrum. kinetische Bestimmung der  $E^\circ$ -Werte. Verdünnungsreihe. Die Absorptionen unterhalb von 300 nm sind auf Zersetzungsprodukte zurückzuführen.

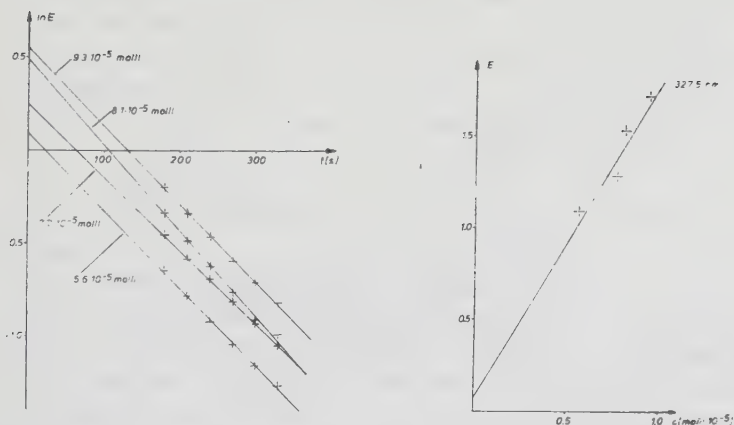


Abb.25: Fortsetzung

## 5.2. Die N-Methyl-N-thioformyldithiocarbamidsäure

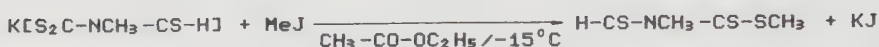
Versuche, die freie N-Methyl-N-thioformyldithiocarbamidsäure in Lösung NMR-spektroskopisch bei  $-78^\circ\text{C}$  nachzuweisen, schlugen fehl. Dazu wurde analog der Darstellung von  $\text{H-CO-NCH}_3\text{-CS-SH}$  in acetonischer Lösung (s. Kap. 4.2.: S.133) bei  $-78^\circ\text{C}$  ein trockener  $\text{HCl}$ -Strom in eine Lösung von  $\text{K}[\text{S}_2\text{C-NCH}_3\text{-CS-H}]$  in Aceton- $\text{d}_6$  eingeleitet. Die orangefarbene Lösung entfärbte sich dabei schlagartig. Die gewünschten  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Resonanzsignale der freien Säure konnten nicht beobachtet werden. Folglich läßt sich die freie N-Methyl-N-thioformyldithiocarbamidsäure nicht isolieren.

### 5.3. N-Methyl-N-thioformyldithiocarbamidsäure-S-methylester

Aufgrund seiner Instabilität (CS-Abspaltung) konnte der Ethylester nicht isoliert werden (s. S. 13).

#### 5.3.1. Darstellung und Eigenschaften

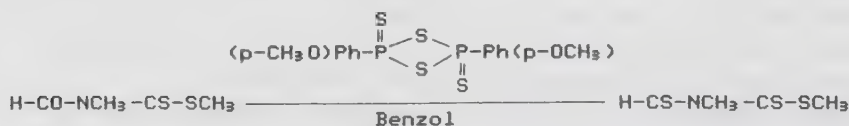
##### Methylierung von $\text{K[S}_2\text{C-NCH}_3\text{-CS-H]}$



Zu der in 5.1.1.2.: S. 149 erhaltenen, gerührten Lösung von  $\text{K[S}_2\text{C-NCH}_3\text{-CS-H]}$  werden 5.7 g (0.04 mol) Methyljodid, gelöst in 10 ml Essigsäureethylester, bei  $-15^\circ\text{C}$  zugetropft. Die dunkelrote Lösung hellt sich innerhalb weniger Minuten auf und nach 2 h ist die Methylierung abgeschlossen. Das Gemisch wird auf 500 ml Eiswasser gegossen und der Essigsäureethylester am Rotavapor abdestilliert bis das Produkt auskristallisiert. Nach Absaugen, Waschen mit Wasser und Petroleumbenzin wird das Rohprodukt im Vakuum über Sicapent getrocknet. Durch Lösen der Substanz in  $\text{CHCl}_3$  bei Zimmertemperatur und langsame Kristallisation bei  $-20^\circ\text{C}$  erhält man leuchtend orangerote Kristalle.

Ausbeute: 4.6 g (28 mmol) orangerote Kristalle = 75 % d. Theorie bezogen auf KOH.

##### Schwefelung von $\text{HCO-NCH}_3\text{-CS-SCH}_3$



In Analogie zur Darstellung des N-Thioformyldithiocarbamidsäure-S-methylesters (s. Kap. 3.3.1.: S. 105) werden 2.5 g (17 mmol)  $\text{HCO-NCH}_3\text{-CS-SCH}_3$ , 4.1 g (10 mmol) Lawesson's Reagenz und 70 ml absolutes Benzol unter Argonatmosphäre 90 min unter Rühren am Rückfluß erhitzt, bis sich das Lawesson'sche Reagenz gelöst hat und die Reaktionsmischung orangerot ist (Umsatzkontrolle: Dünnschichtchromatographie, Kieselgel 60  $\text{CHCl}_3$ ). Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wird das Benzol am Rotationsverdampfer abdestilliert. Zurück bleibt ein orangefarbenes Öl, das beim Stehenlassen langsam kristallisiert.

Man löst es in wenig Chloroform und reinigt es durch Säulenchromatographie (Säule: 60 x 3 cm. Kieselgel 60, Korngröße 0.063-0.200 nm, 70-230 mesh ASTM, Eluenz:  $\text{CHCl}_3$ ).

Fractionen zu 15 ml werden aufgefangen und dünnschichtchromatographisch das Produkt lokalisiert. Man destilliert das Chloroform im Vakuum ab und befreit die orangeroten Kristalle im Ölpumpenvakuum von Lösungsmittelresten. Weitere Reinigung s. o.  
Ausbeute: 2.0 g (12 mmol) orangerote Kristalle = 71 % d. Theorie bezogen auf  $\text{HCO-NCH}_3\text{-CS-SCH}_3$ .

Elementaranalyse: C: gef. 29.34 (ber. 29.06)

H: gef. 5.60 (ber. 6.05)

N: gef. 8.11 (ber. 8.47)

S: gef. 58.52 (ber. 58.12)

Dichte:  $d_4^{20} = 1.420(2) \text{ g/cm}^3$  (pyknometrisch. Petroleumbenzin 100-140°C)

Schmelzpunkt: 66-67.5°C

Der intensiv rot gefärbte kristalline Methylester ist bei 20°C nur sehr begrenzt haltbar und besitzt einen widerlichen Geruch, der wahrscheinlich durch Zersetzungsprodukte verursacht wird. Er löst sich gut in polaren organischen Lösungsmitteln sowie in  $\text{CCl}_4$ . Unlöslich ist er in Wasser und Petroleumbenzin.

### 5.3.2. IR-Spektrum

Die Absorptionen (s. Tab. 106) werden gemäß der zusammenfassenden Diskussion der IR-Spektren von (Thio-)formyldithiocarbamaten (s. Kap. 6.2.: S. 170) zugeordnet.

Auffällig ist wiederum das Zusammenrücken der Banden zwischen 1300 und 1200  $1/\text{cm}$  im Vergleich zu den Salzen (Salze:  $\Delta = 200 \text{ } 1/\text{cm}$ , Ester:  $100 \text{ } 1/\text{cm}$ ), was für ähnliche C-N-Bindungsabstände im Ester spricht. Infolge der Bandenvielfalt ist diese Aussage unsicherer als bei den bereits besprochenen Anionen.

Tab.105: H-CS-NCH<sub>3</sub>-CS-SCH<sub>3</sub> Infrarotspektren und mögliche Zuordnung der Banden. Beckmann IR 4220 (4000-250 1/cm). Abb. A.4.6.: S. 209.

| [1/cm]                     | mögliche Zuordnung                                       | [1/cm]                  | mögliche Zuordnung                                                     |
|----------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| 3010w<br>2940w             | } $\nu_{as}(\text{CH}_3)$                                | 1108s<br>1055m          | } $\rho(\text{NCH}_3), \nu(\text{CS}), \nu(\text{CN})$                 |
| 2870vw                     |                                                          | 1005m                   |                                                                        |
| 1446w                      | $\delta_{as}(\text{NCH}_3)$                              | 973m                    | } $\nu(\text{C}=\text{S}), \nu(\text{C}-\text{S}), \rho(\text{SCH}_3)$ |
| 1428w.sh<br>1421w<br>1408w | } $\delta_{as}(\text{SCH}_3)$                            | 901m                    |                                                                        |
|                            |                                                          | 862m                    | } $\nu(\text{C}=\text{S}), \rho(\text{CH}_3)$                          |
|                            |                                                          | 735w                    |                                                                        |
| 1382m<br>1335m             | $\delta_s(\text{NCH}_3)$<br>$\delta_s(\text{SCH}_3)$     | 658m                    | $\delta(\text{NCS})$                                                   |
| 1312s<br>1225s             |                                                          | 470w<br>460w.sh<br>400w |                                                                        |
|                            | } $\nu(\text{CN}), \nu(\text{CS}), \delta(\text{NCH}_3)$ |                         |                                                                        |
|                            |                                                          |                         |                                                                        |

### 5.3.3. NMR-Spektren

<sup>1</sup>H-NMR (5 %ige Lösung in CDCl<sub>3</sub> (= 7.27 ppm), 305 K, relative Intensitäten in Klammern, Abb. B.4.1.3.: S. 234):

$\delta(\text{H}-\text{C}=\text{S})$ : 11.02 ppm (1.0),  $\delta(\text{N}-\text{CH}_3)$ : 3.98 ppm (3.0)  
 $\delta(\text{S}-\text{CH}_3)$ : 2.75 ppm (3.0).

<sup>13</sup>C-NMR (20 %ige Lösung in CDCl<sub>3</sub> (= 77.00 ppm), 305 K, Abb. B.4.2.3.: S. 235):

$\delta(^{13}\text{C}=\text{S})$  : 194.2 ppm,  $\delta(\text{N}-^{13}\text{CS}_2)$ : 205.4 ppm,  
 $\delta(\text{N}-^{13}\text{CH}_3)$ : 37.6 ppm,  $\delta(\text{S}-^{13}\text{CH}_3)$ : 21.0 ppm.

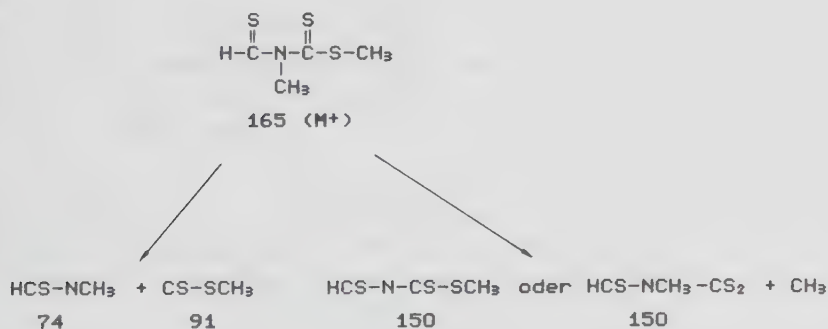
Zur Zuordnung und Diskussion der Signale siehe Kap. 6.3.: S. 178.

### 5.3.4. Massenspektrum

Tab.106: H-CS-NCH<sub>3</sub>-CS-SCH<sub>3</sub> : Massenspektrum und zugeordnete Fragmente. T = 20°C.

| m/e | Hr[%] | Zuordnung                                    | m/e | Hr[%] | Zuordnung                        |
|-----|-------|----------------------------------------------|-----|-------|----------------------------------|
| 167 | 11.0  | M <sup>+</sup> (34S)                         | 76  | 67.9  | CS <sub>2</sub> <sup>+</sup>     |
| 166 | 4.8   | M <sup>+</sup> (13C, 33S)                    | 74  | 100.0 | HCSNCH <sub>3</sub> <sup>+</sup> |
| 165 | 78.9  | M <sup>+</sup> (32S)                         | 73  | 46.7  | SCNCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>  |
| 150 | 90.0  | M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub>             | 72  | 47.5  | SCNCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>  |
| 109 | 10.1  |                                              | 70  | 16.9  |                                  |
| 102 | 20.0  | C <sub>2</sub> S <sub>2</sub> N <sup>+</sup> | 64  | 28.4  | S <sub>2</sub> <sup>+</sup>      |
| 93  | 12.8  |                                              | 60  | 10.5  | HCSNH <sup>+</sup>               |
| 92  | 15.9  |                                              | 59  | 53.5  | HCSN <sup>+</sup>                |
| 91  | 84.3  | CS <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 58  | 28.9  | SCN <sup>+</sup>                 |
| 88  | 20.2  |                                              | 57  | 10.5  |                                  |
| 79  | 16.9  |                                              | 45  | 53.5  | HCS <sup>+</sup>                 |
| 77  | 54.8  |                                              | 42  | 41.1  | HCNCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>  |

#### Mögliches Zerfallschema



### 5.3.5. Elektronenanregungsspektrum

Tab.107:  $\text{H-CS-NCH}_3\text{-CS-SCH}_3$ : Verdünnungsreihe und Elektronenanregungsspektrum in Diethylether bei  $25^\circ\text{C}$ . Abb. 26.

| $c[\text{mol/l}]$                      | $E(207 \text{ nm})$ | $E(308 \text{ nm})$ | $E(332.5 \text{ nm})$ |
|----------------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|
| $4.68 \cdot 10^{-5}$                   | 0.366               | 0.847               | 0.973                 |
| $5.62 \cdot 10^{-5}$                   | 0.465               | 1.006               | 1.155                 |
| $7.49 \cdot 10^{-5}$                   | 0.570               | 1.340               | 1.540                 |
| $8.42 \cdot 10^{-5}$                   | 0.660               | 1.500               | 1.716                 |
| $\epsilon[\text{l/mol}\cdot\text{cm}]$ | 7400                | 17900               | 20000                 |

473 nm (sh):  $\epsilon = 47.5 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$  ( $c = 0.011 \text{ mol/l}$ )

Die Spektren des Esters zeigen 4 Absorptionsmaxima (s. Tab. 107).  
Zur Zuordnung siehe Kap. 6.4.: S. 183.

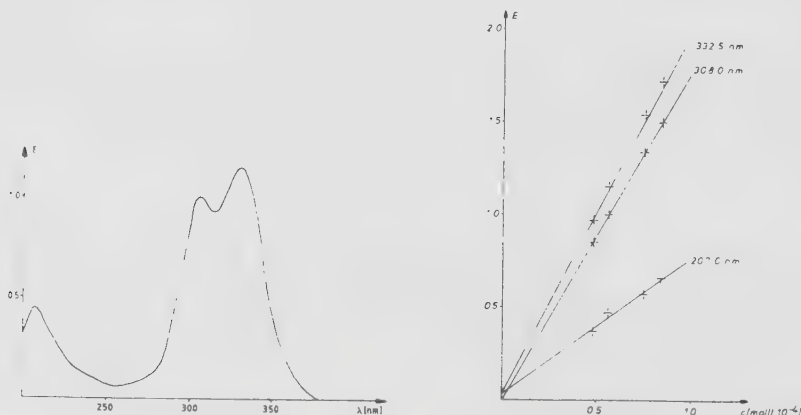
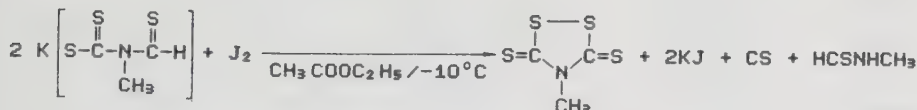


Abb.26:  $\text{H-CS-NCH}_3\text{-CS-SCH}_3$ : Elektronenanregungsspektrum und Verdünnungsreihe.

#### 5.4. N-Methyl-1.2.4-dithiazol-3.5-dithion

In der Literatur liegen über die Titelverbindung bislang noch keine Angaben vor.

##### 5.4.1. Darstellung und Eigenschaften



Wie unter 5.1.1.2. beschrieben, stellt man eine Lösung von  $\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CS}-\text{H}]$  in Essigsäureethylester bei  $-15^\circ\text{C}$  her.

(Ansatz: 5.6 g (0.1 mol) KOH-Plättchen, 8.9 g (0.12 mol)  $\text{HCSNHCH}_3$ , 15.0 g (0.24 mol)  $\text{CS}_2$ , 200 ml Essigsäureethylester).

Unter Annahme einer 80 % igen Ausbeute an  $\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CS}-\text{H}]$  bezogen auf KOH tropft man bei  $-15^\circ\text{C}$  eine Lösung von 10 g (0.04 mol)  $\text{J}_2$  in 150 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  langsam innerhalb von 1 h zu, wobei sich das Gemisch gelb färbt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum bei  $30^\circ\text{C}$  abdestilliert und das erhaltene rotbraune ölige Produkt mit 200 ml Ether extrahiert. Man destilliert den Ether ab und kristallisiert das Rohprodukt aus 96 %igem Ethanol um. Die erhaltenen langen, dünnen, verfilzten Nadeln werden im Vakuum über Sicapent getrocknet. Ausbeute: 3.5 g (26 mmol) hellgelbe Nadeln = 32 % der Theorie bezogen auf  $\text{J}_2$ .

Elementaranalyse: C: gef. 20.27 (ber. 19.87)

H: gef. 1.78 (ber. 1.65)

N: gef. 7.95 (ber. 7.72)

S: gef. 70.32 (ber. 70.86)

Dichte:  $d_4^{20} = 0.880 \text{ g/cm}^3$  (Schwebemethode,  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )

Schmelzpunkt:  $108.5^\circ\text{C}$

Die blaßgelbe, bei  $20^\circ\text{C}$  unbegrenzt stabile Verbindung löst sich in allen gängigen Lösungsmitteln außer Wasser. Dabei nimmt die Löslichkeit mit abnehmender Polarität des Lösungsmittels (Alkane) ab. Die Verbindung hat einen eigenartigen, schwach stechenden Geruch.

### 5.4.2. IR-Spektrum

Tab.108:  $\text{S-SC-NCH}_3\text{-CS-S}$ : Infrarotspektren und mögliche Zuordnung der Banden. Beckmann IR 4220 (4000-250  $1/\text{cm}$ ). Abb. A.4.7.: S. 210.

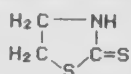
| [1/cm] | mögliche Zuordnung                 | [1/cm]  | mögliche Zuordnung     |
|--------|------------------------------------|---------|------------------------|
| 2920w  | $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$     | 987mw   | } $\rho(\text{NCH}_3)$ |
| 2850w  | $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$      | 953mw   |                        |
| 1410mw | $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  | 948w.sh |                        |
| 1384vw | $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$   | 577w    |                        |
| 1282vs | } $\nu(\text{CN}), \nu(\text{CS})$ | 528w    |                        |
| 1165m  |                                    | 410vw   |                        |
| 1073s  | $\nu(\text{C=S}), \nu(\text{C-S})$ | 400vw   |                        |

Infolge der hohen Symmetrie des Moleküls ist das IR-Spektrum sehr bandenarm.

Die Zuordnung wurde mit Hilfe der Spektren der N-Methyl-N-thioformyldithiocarbamate durchgeführt. Da ausgeprägte Schwingungskopplungen zu erwarten sind, werden nur die an diesen Kopplungen hauptsächlich beteiligten Schwingungen angegeben.

Die starke Verschiebung der CS-Streckschwingung zu größeren Wellenzahlen spricht für das Vorliegen einer ringexternen CS-Bindung mit starkem Doppelbindungscharakter.

SATHYANARAYANA et al. [40] ermittelten aus einer Normalkoordinatenanalyse von:



die Lage der  $\nu(\text{C=S}), \nu(\text{C-S})$ -Schwingung bei 1085  $1/\text{cm}$ .

Die S-S-Streckschwingung kann aus Symmetriegründen im IR-Spektrum nicht beobachtet werden.

### 5.4.3. NMR-Spektren

$^1\text{H-NMR}$  (5 %ige Lösung in  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 7.27$  ppm),  $T = 305$  K.

Abb. B.4.1.4.: S. 234):

$\delta(\text{N-CH}_3)$ : 3.73 ppm

$^{13}\text{C-NMR}$  (20 %ige Lösung in  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 77.00$  ppm),  $T = 305$  K.

Abb. B.4.2.4.: S. 235):

$\delta(^{13}\text{C}=\text{S})$  : 196.9 ppm,  $\delta(\text{N-}^{13}\text{CH}_3)$ : 37.9 ppm.

Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Vergleich mit den Estern und Salzen der N-Methylthioformyldithiocarbamidsäure. Die starke Hochfeldverschiebung des  $^{13}\text{C}=\text{S}$ -Kohlenstoffatoms im Vergleich zu den N-Methyl-N-thioformyldithiocarbamaten wird durch den +M-Effekt des Stickstoffs und des Schwefels verursacht.

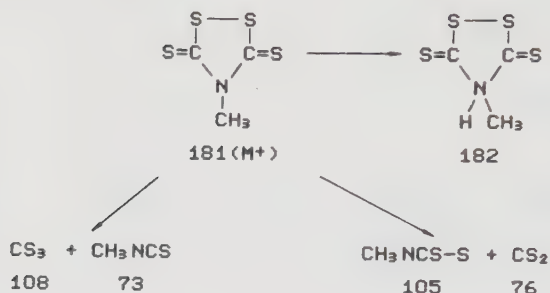
Aufgrund der fast identischen Resonanzlage wie bei N,N'-Diformyl-N,N'-dimethylthiuramdisulfid ( $\delta(\text{N-CS-S-})$ : 197.4 ppm) sind für die beiden N-CS-S-Gruppierung die gleichen mesomeren Grenzzustände zu erwarten.

### 5.4.4. Massenspektren

Tab.109:  $\text{S-SC-NCH}_3\text{-CS-S}$ : Massenspektrum und zugeordnete Fragmente,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

| m/e | Hr[%] | Zuordnung                   | m/e | Hr[%] | Zuordnung                 |
|-----|-------|-----------------------------|-----|-------|---------------------------|
| 184 | 14.8  | $\text{M}^+ + 1$ (34S)      | 73  | 90.0  | $\text{CH}_3\text{NCS}^+$ |
| 183 | 5.3   | $\text{M}^+ + 1$ (13C,33S)  | 72  | 71.4  | $\text{CH}_2\text{NCS}^+$ |
| 182 | 83.8  | $\text{M}^+ + 1$ (32S)      | 70  | 26.1  |                           |
| 108 | 53.4  | $\text{CS}_3^+$             | 64  | 74.5  | $\text{S}_2^+$            |
| 105 | 51.6  | $\text{CH}_3\text{NCS}_2^+$ | 46  | 18.6  |                           |
| 78  | 41.6  | $\text{CS}_2^+ + 2\text{H}$ | 45  | 50.9  |                           |
| 77  | 19.3  | $\text{CS}_2^+ + 1\text{H}$ | 44  | 54.0  | $\text{CS}^+$             |
| 76  | 100.0 | $\text{CS}_2^+$             |     |       |                           |

# Mögliches Zerfallschema



## Felddesorptionsmassenspektrum (11KV, 20°C):

|           |                           |           |
|-----------|---------------------------|-----------|
| m/e = 183 | M <sup>+</sup> (34S)      | ( 22.1 %) |
| m/e = 182 | M <sup>+</sup> (33S, 13C) | ( 4.7 %)  |
| m/e = 181 | M <sup>+</sup> (32S)      | (100.0 %) |

Im Gegensatz zum Felddesorptionsmassenspektrum tritt bei Elektronenstoßionisation der Peak des protonierten Moleküls auf.

## 5.4.5. Elektronenanregungsspektrum

S-SC-NCH<sub>3</sub>-CS-S (Diethylether, 25°C, c = 5.02 · 10<sup>-5</sup> mol/l.

Abb. 27):

|              | 221 nm | 270 nm | 327 nm | 372 nm |
|--------------|--------|--------|--------|--------|
| ε [l/mol cm] | 13000  | 19100  | 14800  | 4300   |

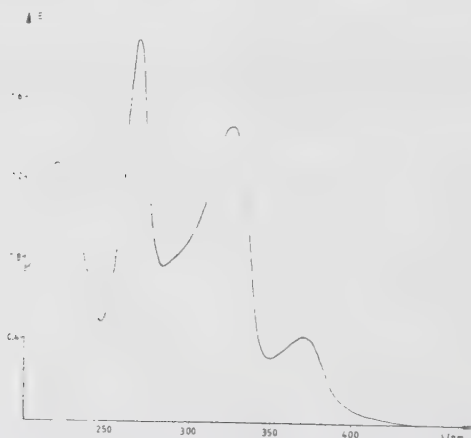


Abb.27: N-Methyl-1,2,4-dithiazol-3,5-dithion: Elektronenanregungsspektrum

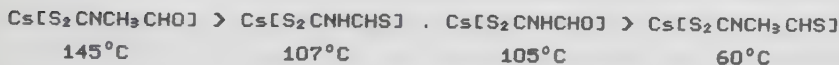
## 6. Vergleichende Diskussion der dargestellten Dithiocarbamate

---

### 6.1. Thermische Stabilität

---

Anhand der Thermogramme der (Thio-)formyldithiocarbamate (K, Cs und Tl-Verbindungen) wurde die Temperatur des Beginns der CS<sub>2</sub>-Abspaltung als Kriterium für die thermische Stabilität der Verbindungen gewählt.



Die unterschiedlichen Reihenfolgen sind dadurch bedingt, daß bei den Formyl- und Thioformyldithiocarbamaten die Stabilität mit zunehmender Kationengröße abnimmt, während sie bei den N-Methyl-substituierten Derivaten in der gleichen Richtung zunimmt.

## 6.2. IR-Spektren - Diskussion und Zuordnung

(s. Tab. 110-113 und S. 35, 45, 69, 81, 88, 100, 105).

Die versuchsweise Zuordnung der IR-Spektren der (Thio-)formyldithiocarbamate wird folgendermaßen begründet:

1. Vergleich mit Spektren ähnlicher Molekülstruktur, von denen bereits Normalkoordinatenanalysen durchgeführt worden sind:  
Amide [32,47,53,102], Thioamide [37,47,157,158],  
 $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}_2]$  [109],  $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}-\text{CH}_3]$  [96],  $\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]$  [97],  
 $\text{NH}_2\text{CS}-\text{SCH}_3$  [38,126],  $\text{CH}_3\text{NH}-\text{CS}-\text{SCH}_3$  [39], Dithiobiuret [141]  
und Monothiobiuret [74].
2. Vergleich der Spektren untereinander; dazu werden die Spektren der  $\text{Ti}$ - und  $\text{K}$ -Salze sowie der  $\text{S}$ -Methylester herangezogen.
3. Spektren der Dithiocarbamate nach  $\text{H-D}$ -Austausch.  
Da bei keiner Substanz eine vollständige Deuterierung gelang (maximal 50 %  $\text{D}$ ), wurden zur Zuordnung der deuterierten Spektren die Änderungen bei steigendem Deuterierungsgrad verglichen. Ähnliche Probleme hatten DEVI et al. [39] bei der Deuterierung von  $\text{CH}_3\text{NH}-\text{CS}-\text{SCH}_3$ .
4. Einbeziehung der Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von  $\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CO}-\text{H}]$  (Kap. 2.1.9.; S. 32) und von  $\text{TBA}[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CS}-\text{H}]$  (s. Kap. 3.1.9.; S. 91).

### Banden von 3300 - 2800 $1/\text{cm}$

$\nu(\text{N-H})$ : Der Erwartungsbereich der  $\text{N-H}$ -Streckschwingung ähnlich gebauter Moleküle mit Amid- bzw. Thioamidstruktur liegt im Bereich von 3160 - 3320  $1/\text{cm}$  [32,37,39,74,141,158]. Diese Werte stimmen gut mit den beobachteten Daten überein. Da die Anionen im festen Zustand gemäß den Röntgenstrukturanalysen (Kap. 2.1.9.; S. 32 u. Kap. 3.1.9.; S. 91) nur in der *trans*-Form vorliegen (Wasserstoffatome *trans*-ständig) und durch Wasserstoffbrücken verbunden sind, ist das Auftreten mehrerer Absorptionen auf das Vorliegen unterschiedlicher Wasserstoffbrücken zurückzuführen ( $\text{N-H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{N-H}\cdots\text{S}$  ( $\text{CS}_2$ - oder Thioamidschwefel)).

So erscheinen beim  $\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CO}-\text{H}]$  nach Deuterierung zwei  $\nu(\text{N-D})$ -Schwingungen bei 2440 und 2360  $1/\text{cm}$ .

Der Vergleich mit  $\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CS}-\text{H}]$  ( $\nu(\text{N-D})$ : 2364  $1/\text{cm}$ ) läßt vermuten, daß die Absorption bei 2440  $1/\text{cm}$  durch die  $\text{N-D}$ -Streckschwingung in  $\text{N-D}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken verursacht wird.

Ansonsten erhält man sowohl bei den Salzen als auch bei den Estern nach Deuterierung Bandenverschiebungen zwischen 850 und 950  $1/\text{cm}$ .

$\nu(\text{CH}_3)$ : Die Zuordnung der asymmetrischen und symmetrischen C-H-Streckschwingung der N-CH<sub>3</sub>- und S-CH<sub>3</sub>-Gruppen erfolgte durch Vergleich mit Dithiocarbamaten [97.126] und mit Dithiocarbamidsäureestern [38.126]. Die gefundenen Werte stimmen gut mit den Literaturdaten überein.

$\nu(\text{C-H})$ : Die Formyl-bzw. Thioformyl-C-H-Streckschwingungen sind bei 2900  $1/\text{cm}$  zu erwarten [32.102.157]. Im vorliegenden Spektrenmaterial treten in diesem Bereich nur sehr schwache Absorptionen auf.

Banden von 1600 bis 1200  $1/\text{cm}$

$\nu(\text{C=O})$ : Die Carbonylbande findet man bei den Formyldithiocarbamaten bei 1660  $1/\text{cm}$ . die Verschiebungen um 20-30  $1/\text{cm}$  zu höheren Wellenzahlen bei den Estern ist auf die Zunahme des Doppelbindungscharakters der Carbonylgruppe zurückzuführen. Ursache dafür ist eine Veränderung der elektronischen Struktur bei den Estern (Kap. 2.3.2., 3.2.2., 4.3.2. und 5.2.2.; S. 62, 107, 136, 161).

$\nu(\text{CN})$ ,  $\delta(\text{NH})$ : Die starken Absorptionen des Thioformyldithiocarbamations bei 1500  $1/\text{cm}$  sind der  $\nu(\text{CN})$ -Schwingung mit  $\delta(\text{NH})$ -Anteilen zuzuordnen (nach Deuterierung: 1422  $1/\text{cm}$ ). Im Ester wird diese Bande um 40  $1/\text{cm}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben, was für einen stärkeren C=N-Doppelbindungsanteil spricht.

Durch Vergleich mit den Thioformyldithiocarbamaten erfolgt die Zuordnung der  $\nu(\text{CN})$ ,  $\delta(\text{NH})$ -Banden bei den Formyldithiocarbamaten. Da die Spektren der deuterierten Verbindungen recht kompliziert sind, ist eine eindeutige Zuordnung der Absorptionen nicht möglich.

$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  und  $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ : Die Zuordnung dieser Banden erfolgte anhand der Normalkoordinatenanalyse des CH<sub>3</sub>NH-CS-SCH<sub>3</sub> von DEVI et al. [39], des K[S<sub>2</sub>C-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] von JENSEN et al [97] und des NH<sub>2</sub>-CS-SCH<sub>3</sub> von MATTES et al. [126] sowie durch Vergleich der Verbindungen untereinander. Die beobachteten Werte stimmen recht gut mit den Literaturwerten überein. Da es sich um fast reine Gruppenschwingungen handelt, sollte die Zuordnung ziemlich sicher sein.

$\delta(\text{NH})$ ,  $\nu(\text{CN})$ : In sekundären Amiden findet man diese Bande bei 1250  $1/\text{cm}$  [16.27], in CH<sub>3</sub>NH-CS-SCH<sub>3</sub> [39] bei 1350  $1/\text{cm}$  (nach Deuterierung: 940  $1/\text{cm}$ ). Die starken Absorptionen in (Thio)-formyldithiocarbamaten bei 1350  $1/\text{cm}$  (nach Deuterierung: 850-950  $1/\text{cm}$ ) können dieser Kombinationsschwingung zugeordnet werden.

### Banden von 1300 bis 1100 1/cm

Die Zuordnung dieser Banden ist ohne Normalkoordinatenanalyse nicht möglich. Der Vergleich mit Literaturspektren läßt darauf schließen, daß es sich um Kombinationen von CS- und CN-Streckschwingungen mit N-H- und N-CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingungen handeln sollte. H-D-Austausch brachte hier auch keine Klarheit. Die bei den Thioformyldithiocarbamaten zusätzlich auftretende Bande bei 1170 1/cm ist wahrscheinlich der C=S-Streckschwingung der Thioamidgruppierung zuzuordnen; nach DESSEYN [37] liegt deren Erwartungsbereich in sekundären und tertiären Thioamiden zwischen 680 und 1090 1/cm.

### Banden von 1100 bis 800 1/cm

Vergleicht man alle Spektren miteinander, so drängt sich zunächst die starke Bande bei etwa 1000 1/cm auf.

Nach dem Deuteriumaustausch erhält man minimale oder keine Bandenverschiebungen.

Die asymmetrische CS<sub>2</sub>-Streckschwingung wird im K[S<sub>2</sub>C-NH<sub>2</sub>] [109], im K[S<sub>2</sub>C-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [97] und im Na[S<sub>2</sub>C-CH<sub>3</sub>] [96] in Kombination mit anderen Schwingungen im Bereich von 850 bis 1250 1/cm zugeordnet. GATTOW et al. finden in Dithiocarbamaten [64,69,71] starke Absorptionen, bei 1000 1/cm, die sie der asymmetrischen CS<sub>2</sub>-Streckschwingung zuordnen.

In Übereinstimmung damit sollten in den hier diskutierten Spektren die starken Absorptionen bei 1000 1/cm hauptsächlich durch die asymmetrische CS<sub>2</sub>-Streckschwingung verursacht werden. In den Estern wird diese Absorption als νC=S, νC-S-Kombinationsschwingung interpretiert; vgl. dazu [38,39,126].

Bandenverschiebungen und -aufspaltungen, die auf Veränderungen in Koordination zum Kation und/oder auf Wasserstoffbrücken zurückzuführen sind, werden bei den IR-Spektren der einzelnen Anionen diskutiert.

Vergleicht man die N-methylsubstituierten Sauerstoffverbindungen mit den Schwefelderivaten, so findet man zusätzliche Banden zwischen 1100 und 1000 1/cm, die im Vergleich mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-CS-H [47] als Kombinationsschwingungen von ν(CS)- und ρ(CH<sub>3</sub>)-Schwingungen anzusehen sind.

ρ(CH<sub>3</sub>): Der Erwartungsbereich der ρ(NCH<sub>3</sub>) und ρ(SCH<sub>3</sub>)-Schwingungen erstreckt sich von 950 bis 1125 1/cm [32,39,97,102]. Vergleicht man das vorliegende Spektrenmaterial, so lassen sich diese Schwingungen recht eindeutig zuordnen. Die ρ(SCH<sub>3</sub>)-Schwingung in

den Methylestern liegt für alle Verbindungen bei 960 1/cm und wird durch Deuterierung nicht verschoben. Etwas unsicherer ist die Zuordnung der  $\nu(\text{NCH}_3)$ -Schwingungen, da hier Kombinationen mit CS-Schwingungen auftreten können (s.o.).

#### Banden von 800 bis 400 1/cm

$\gamma(\text{N-H})$ : In den vorliegenden Spektren der Salze und Ester von Thioformyldithiocarbamaten liegt die o.o.p.-N-H-Schwingung im Bereich von 700 bis 850 1/cm.

Die breiten Absorptionsbanden werden durch H-D-Austausch 150-200 1/cm zu tieferen Frequenzen verschoben. In der Literatur [32.37.74.81] findet man für ähnliche Verbindungen die  $\gamma(\text{N-H})$ -Deformationsschwingung zwischen 650 und 760 1/cm.

Die Aufspaltung in zwei Banden bei 808 und 704 1/cm beim Kalium-N-formyldithiocarbamat wird durch unterschiedliche Wasserstoffbrücken verursacht (s. dazu Kap. 2.1.5. und 2.1.9.; S. 23 u. S. 32).

$\delta(\text{NCX})$  oder  $\nu(\text{CS}_2)$  mit  $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ : Bei allen Sauerstoffderivaten treten bei 750 1/cm, bei allen

Schwefelderivaten bei 650 1/cm eine oder mehrere Banden auf.

Für diese bestehen zwei Interpretationsmöglichkeiten:

a)  $\nu(\text{CS}_2)$ : Im Dithioacetation wird die symmetrische  $\text{CS}_2$ -Streckschwingung bei 600 1/cm zugeordnet [96], in Dithiocarbamaten findet man mehrere Kombinationsbanden unterhalb von 1100 1/cm [64.69.71.97.109].

$\nu(\text{C-S})$ : In S-Methyldithiocarbamaten wurde die C-S-Streckschwingung bei 620 1/cm ermittelt [38.39.126].

b)  $\delta(\text{NCX})$ : In Amiden findet man diese Schwingung bei 620 bis 660 1/cm [32.102], in Thioamiden bei 535 bis 690 1/cm [37].

Eine Entscheidung, welche der oben genannten Schwingungen hier vorliegt, kann nicht getroffen werden. Jedoch spricht eindeutig für die  $\delta(\text{NCX})$ -Schwingung der Unterschied der Bandenlage zwischen  $\text{X} = \text{O}$  und  $\text{X} = \text{S}$  von 100 1/cm, wobei die  $\delta(\text{NCS})$ -Schwingung erwartungsgemäß zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist.

Zur Aufspaltung der Bande bei den Alkalimetall-N-formyldithiocarbamaten siehe Kap. 2.1.5.; S. 23 und Kap. 2.1.9.; S. 32.

Auf eine versuchsweise Zuordnung der schwachen Absorptionen unterhalb von 600 1/cm soll im Rahmen dieser Diskussion verzichtet werden.

Tab.110:  $\text{Ti[S}_2\text{C-NH-CO-H]}$ ,  $\text{K[S}_2\text{C-NH-CO-H]}$  und  $\text{K[S}_2\text{C-CD-CO-H]}$ :

Infrarotspektren und mögliche Zuordnung. Die Verschiebungen nach H-D-Austausch sind in Klammern angegeben.

J = Jasco IRA-2 (4000-400  $1/\text{cm}$ ).

L = Leitz III G (4000-530  $1/\text{cm}$ ).

| $\text{Ti[S}_2\text{C-NH-CO-H]}$<br>[ $1/\text{cm}$ ] (J) | $\text{K[S}_2\text{C-NH-CO-H]}$<br>[ $1/\text{cm}$ ] (L, J) | $\text{K[S}_2\text{C-ND-CO-H}]^{x)}$<br>[ $1/\text{cm}$ ] (L) | mögliche Zuordnung                          |
|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 3300w.sh                                                  | 3315m                                                       | 2440m (890)                                                   | } $\nu(\text{N-H(D)})$                      |
| 3130w                                                     | 3190w                                                       | 2360m.br (570)                                                |                                             |
| 3070w                                                     |                                                             |                                                               |                                             |
| 2905w                                                     | 2920w                                                       |                                                               |                                             |
| 1662s                                                     | 1665s                                                       | 1660s                                                         | } $\nu(\text{C=O})$                         |
|                                                           | 1638s.sh                                                    | 1630m.sh                                                      |                                             |
| 1480m.sh                                                  | 1490w.sh                                                    | 1380w.sh (110?)                                               | } $\nu(\text{CN})$ , $\delta(\text{NH(D)})$ |
| 1470w                                                     | 1470w                                                       | 1375m (95?)                                                   |                                             |
| 1460w.sh                                                  | 1458w.sh                                                    |                                                               |                                             |
|                                                           | 1430w                                                       | 1220s (209?)                                                  | $\nu(\text{CN})$ , $\delta(\text{NH(D)})$   |
| 1365m                                                     | 1352m                                                       | 954s (396)                                                    | } $\delta(\text{NH(D)})$ , $\nu(\text{CN})$ |
|                                                           | 1345m                                                       | 948s (396?)                                                   |                                             |
| 1239m                                                     | 1254s                                                       | 1275s                                                         | } $\nu(\text{CS})$ , $\nu(\text{CN})$       |
| 1225m                                                     | 1200s                                                       | 1250s                                                         |                                             |
|                                                           |                                                             | 1205s                                                         |                                             |
| 1188vs                                                    | 1170s                                                       | 1165s                                                         |                                             |
| 1131w                                                     | 1145s                                                       | 1078s                                                         |                                             |
|                                                           |                                                             | 1070s                                                         |                                             |
| 990vs                                                     | 1015s                                                       | 1015s                                                         | } $\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$            |
|                                                           | 995s                                                        | 990s                                                          |                                             |
| 815m.br                                                   | 808w.br                                                     | 625m.br (185)                                                 | $\gamma(\text{N-H(D)})$                     |
|                                                           | 748m                                                        | 720m (32)                                                     | } $\delta(\text{NCO})$                      |
| 734m                                                      | 732m                                                        | 695m (40)                                                     |                                             |
|                                                           | 704m                                                        | 545m (160)                                                    | $\gamma(\text{N-H(D)})$                     |
| 560w                                                      | 570w                                                        | 590w                                                          |                                             |
|                                                           |                                                             | 570w                                                          |                                             |
| 497mw                                                     | 494mw                                                       |                                                               |                                             |
| 487w                                                      |                                                             |                                                               |                                             |
| 446m                                                      | 450mw                                                       |                                                               |                                             |

x) Darstellung:  $\text{K[S}_2\text{C-NH-CO-H]}$  wird mehrmals in  $\text{D}_2\text{O}$  gelöst und im Ölpumpenvakuum gefriergetrocknet. Es konnte lediglich ein Deuterierungsgrad von etwa 50 % erreicht werden.

Tab.111: H-CO-NH-CS-SCH<sub>3</sub> . H-CO-ND-CS-CH<sub>3</sub> : Infrarotspektren und mögliche Zuordnung. Die Verschiebungen nach H-D-Austausch sind in Klammern angegeben.

J = Jasco IRA-2 (4000-400 1/cm).

L = Leitz III G (4000-530 1/cm).

| H-CO-NH-CS-SCH <sub>3</sub><br>[1/cm] (L,J) | H-CO-ND-CS-SCH <sub>3</sub> <sup>x)</sup><br>[1/cm] (L) | mögliche Zuordnung                  |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| 3200m                                       | 2260m (940)                                             | ν(N-H(D))                           |
| 3120m                                       |                                                         |                                     |
| 2960m                                       | 2950m                                                   | ν(CH <sub>3</sub> ) , ν(C-H)        |
| 2860mw                                      |                                                         |                                     |
| 1695s                                       | 1690s                                                   | ν(C=O)                              |
| 1500m                                       | 1369m (131?)                                            | ν(CN) , δ(NH(D))                    |
| 1480w.sh                                    | 1280s (200?)                                            |                                     |
| 1415w                                       | 1410w                                                   | δ <sub>as</sub> (SCH <sub>3</sub> ) |
| 1366ms                                      | 937m (429)                                              | δ(NH(D)) , ν(CN)                    |
| 1324w                                       | 1320w.sh                                                | δ <sub>s</sub> (SCH <sub>3</sub> )  |
| 1266s                                       | 1265m                                                   | ν(CS) , ν(CN)                       |
|                                             | 1197s                                                   |                                     |
| 1210s                                       | 1210m                                                   |                                     |
| 1034w                                       |                                                         |                                     |
| 985s                                        | 984s                                                    | ν(C=S) , ν(C-S)                     |
| 975m.sh                                     | 975m.sh                                                 | ρ(SCH <sub>3</sub> )                |
| 964m                                        | 960m                                                    |                                     |
| 800m                                        | 604m.br (196)                                           | γ(N-H(D))                           |
| 770s                                        | 747m (23)                                               | δ(NCO)                              |
| 720w                                        | 720w                                                    | ν(S-CH <sub>3</sub> )               |
| 515w                                        |                                                         |                                     |
| 430w                                        |                                                         |                                     |

<sup>x)</sup> Darstellung: H-CO-NH-CS-SCH<sub>3</sub> wird in CD<sub>3</sub>OD gelöst und im Öl-pumpenvakuum gefriergetrocknet. Es konnte lediglich ein Deuterierungsgrad von etwa 50 % erreicht werden, obwohl der Austausch mehrmals durchgeführt wurde. Umfällen aus CD<sub>3</sub>OD/D<sub>2</sub>O brachte auch keine besseren Ergebnisse.

Tab.112:  $\text{Ti[S}_2\text{C-NH-CS-H]}$ ,  $\text{K[S}_2\text{C-NH-CS-H]}$  und  $\text{K[S}_2\text{C-CD-CS-H]}$ :

Infrarotspektren und mögliche Zuordnung. Die Verschiebungen nach H-D-Austausch sind in Klammern angegeben.

J = Jasco IRA-2 (4000-400  $1/\text{cm}$ ).

L = Leitz III G (4000-530  $1/\text{cm}$ ).

| $\text{Ti[S}_2\text{C-NH-CS-H]}$<br>[ $1/\text{cm}$ ] (J) | $\text{K[S}_2\text{C-NH-CS-H]}$<br>[ $1/\text{cm}$ ] (J,L) | $\text{K[S}_2\text{C-ND-CS-H}]^{\text{x)}$<br>[ $1/\text{cm}$ ] (L) | mögliche Zuordnung                   |
|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| 3210m<br>2980w<br>2920mw                                  | 3200m<br>2991w<br>2920w                                    | 2364m.br (836)                                                      | v(N-H(D))                            |
| 2851w                                                     |                                                            |                                                                     |                                      |
| 1490vs                                                    | 1496vs                                                     | 1422s<br>1393m                                                      | v(CN), $\delta(\text{NH(D)})$        |
| 1315m                                                     | 1320m.sh                                                   | 1176m (144?)                                                        |                                      |
| 1303m                                                     | 1307m                                                      | 903m (404)                                                          | $\delta(\text{NH(D)}), \text{v(CN)}$ |
| 1270vs<br>1250s<br>1154s<br>1135s                         | 1278s<br>1256s<br>1160s<br>1135s<br>1110m                  | 1277s<br>1261s<br>1140s<br>1110s<br>1085m                           | v(CS), v(CN)                         |
| 1068m                                                     | 1068s                                                      | 1070s                                                               |                                      |
| 941s<br>922ms                                             | 953s<br>930m                                               | 957s<br>922s (8)                                                    | v <sub>as</sub> (CS <sub>2</sub> )   |
| 718m                                                      | 726m                                                       | 610mw (106)                                                         |                                      |
| 670m<br>666m                                              | 667m<br>660m                                               | 658m (9)<br>652m (8)                                                | $\delta(\text{NCS})$                 |
| 542w<br>438w<br>402mw                                     | 552w<br>438w<br>404mw                                      | 533mw (19)                                                          |                                      |

x) Darstellung:  $\text{K[S}_2\text{C-NH-CS-H]}$  wird in  $\text{CD}_3\text{OD}$  gelöst und im Öl-pumpenvakuum gefriergetrocknet. Es konnte lediglich ein Deuterierungsgrad von etwa 50 % erreicht werden, obwohl der Austausch mehrmals durchgeführt wurde.

Tab.113:  $\text{H-CS-NH-CS-SCH}_3$ ,  $\text{H-CS-ND-CS-CH}_3$  : Infrarotspektren und mögliche Zuordnung. Die Verschiebungen nach H-D-Austausch sind in Klammern angegeben.

J = Jasco IRA-2 (4000-400  $1/\text{cm}$ ).

L = Leitz III G (4000-530  $1/\text{cm}$ ).

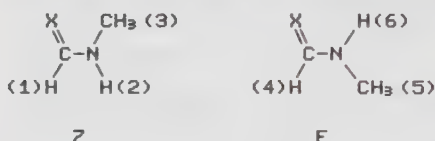
| $\text{H-CS-NH-CS-SCH}_3$<br>[ $1/\text{cm}$ ] (L,J) | $\text{H-CS-ND-CS-SCH}_3^{x)}$<br>[ $1/\text{cm}$ ] (L) | mögliche Zuordnung                        |
|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 3120m                                                | 2230m (890)                                             | $\nu(\text{N-H(D)})$                      |
| 3000m                                                | 3000mw                                                  | $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$            |
| 2965m                                                | 2960mw                                                  | $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$             |
| 2930m.sh                                             |                                                         |                                           |
| 2850m                                                |                                                         | $\nu(\text{C-H})$                         |
| 2820mw                                               |                                                         |                                           |
| 1527 $\nu_{\text{s}}$                                | 1389s (138)                                             | $\nu(\text{CN})$ , $\delta(\text{NH(D)})$ |
| 1414mw                                               |                                                         | $\delta_{\text{as}}(\text{SCH}_3)$        |
| 1407mw                                               |                                                         |                                           |
| 1320m                                                | 885s (435)                                              | $\delta(\text{NH(D)})$ , $\nu(\text{CN})$ |
| 1315m.sh                                             |                                                         | $\delta_{\text{s}}(\text{SCH}_3)$         |
| 1260s                                                | 1252s                                                   | $\nu(\text{CS})$ , $\nu(\text{CN})$       |
|                                                      | 1207s                                                   |                                           |
| 1215s                                                | 1104m.br                                                |                                           |
| 1055m                                                | 1050m.sh                                                | $\nu(\text{C=S})$                         |
| 965m                                                 | 961m                                                    | $\rho(\text{SCH}_3)$                      |
| 959m                                                 | 955m                                                    |                                           |
| 925s                                                 | 925m                                                    | $\nu(\text{C=S})$ , $\nu(\text{C-S})$     |
| 757m                                                 | 601m (156)                                              | $\gamma(\text{NH(D)})$                    |
| 728m                                                 | 725m                                                    | $\nu(\text{S-CH}_3)$                      |
| 678m                                                 | 667m (11)                                               | $\delta(\text{NCS})$                      |
| 553w                                                 |                                                         |                                           |
| 405mw                                                |                                                         |                                           |

$x)$  Darstellung:  $\text{H-CS-NH-CS-SCH}_3$  wird in  $\text{CD}_3\text{OD}$  gelöst und im Öl-pumpenvakuum gefriergetrocknet. Es konnte lediglich ein Deuterierungsgrad von etwa 50 % erreicht werden, obwohl der Austausch mehrmals durchgeführt wurde.

### 6.3. NMR-Spektren - Diskussion und Zuordnung

Die Zuordnung sämtlicher NMR-Spektren dieser Arbeit erfolgte anhand der in den Tabellen 114 bis 118 aufgeführten Literaturdaten sowie durch Vergleich mit ähnlich gebauten Molekülen [80.81.107]. Auf Grund der linienarmen Spektren, der H-D-Austauschversuche und der temperatur- und konzentrationsabhängigen Spektren war eine eindeutige Zuordnung der Signale möglich. Durch Vergleich mit Literaturspektren [80.81.107] wurden die Signale der Kationen und Kristalllösungsmittel bestimmt.

Tab.114: N-Methyl(thio)formamid: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, chemische Verschiebungen [in ppm] und Kopplungskonstanten [in Hz].



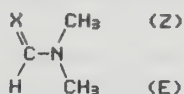
| X | Lit.  | LM                    | $\delta(\text{N-CH}_3)$ |      | $J_{56}$ | $J_{54}$ | $J_{32}$ | $J_{31}$ | $\delta(\text{H-CX})$ |      | $\delta(\text{NH})$ |
|---|-------|-----------------------|-------------------------|------|----------|----------|----------|----------|-----------------------|------|---------------------|
|   |       |                       | E                       | Z    |          |          |          |          | E                     | Z    |                     |
| O | [117] | rein                  | 2.88                    | 2.74 | 4.5      |          | 5.0      | 0.9      | 8.08                  |      | 7.90                |
| O | x)    | CDCl <sub>3</sub>     | 2.76                    | 2.65 | 4.9      |          | 4.9      | 0.7      | 7.99                  |      | 6.90                |
| S | [145] | CDCl <sub>3</sub>     | 3.23                    | 3.18 | 6.0      | 0.6      | 5.0      | 1.1      | 9.15                  | 9.44 |                     |
| S | x)    | Aceton-d <sub>6</sub> | 3.15                    | 3.04 | 4.7      |          | 4.4      | 0.9      |                       | 9.42 | 9.75                |

Tab.115: N-Methyl(thio)formamid: <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, chemische Verschiebungen [in ppm], bez. Z-E-Zuordnung s. Tab. 114.

| X | Lit. | LM                | $\delta(\text{CH}_3)$ |      | $\delta(\text{C=X})$ |       |
|---|------|-------------------|-----------------------|------|----------------------|-------|
|   |      |                   | E                     | Z    | E                    | Z     |
| O | [43] | rein              | 28.2                  | 24.6 | 166.0                | 162.8 |
| S | x)   | CDCl <sub>3</sub> | 36.3                  | 30.6 | 190.3                | 188.4 |

x) eigene Messung

Tab.116: N-Dimethyl(thio)formamid:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren. chemische Verschiebungen [in Hz].



| X | Lit.  | LM                   | $\delta(\text{N-CH}_3)$ |      | $\delta(\text{H-CX})$ |
|---|-------|----------------------|-------------------------|------|-----------------------|
|   |       |                      | E                       | Z    |                       |
| O | [117] | $\text{CCl}_4$       | 2.96                    | 2.80 | 7.97                  |
| O | [117] | Aceton- $\text{d}_6$ | 2.96                    | 2.80 | 7.99                  |
| O | x)    | $\text{DMSO-d}_6$    | 2.89                    | 2.73 | 7.95                  |
| S | [101] | $\text{CDCl}_3$      | 3.28                    | 3.36 | 9.25                  |

x) eigene Messung

Tab.117: N-Dimethyl(thio)formamid:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren. chemische Verschiebungen. bez. Z-E-Zuordnung s. Tab.116.

| X | Lit.  | LM              | $\delta(\text{CH}_3)$ |      | $\delta(\text{C=X})$ |
|---|-------|-----------------|-----------------------|------|----------------------|
|   |       |                 | E                     | Z    |                      |
| O | [100] | $\text{CDCl}_3$ |                       |      | 162.4                |
| O | [99]  | $\text{CDCl}_3$ | 36.2                  | 31.1 | 162.4                |
| S | [100] | $\text{CDCl}_3$ |                       |      | 188.1                |
| S | [99]  | $\text{CDCl}_3$ | 45.4                  | 37.2 | 188.1                |

Tab.118:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: chemische Verschiebungen der N- $^{13}\text{CS}_2$ -Gruppe [in ppm].

| Verbindung                                          | Lit. | $\delta(\text{N-}^{13}\text{CS}_2)$ |
|-----------------------------------------------------|------|-------------------------------------|
| $\text{K[S}_2\text{C-NC(NH}_2)_2]$                  | [64] | 222.2                               |
| $(\text{NH}_2)_2\text{CN-CS-SCH}_3$                 | [65] | 205.6                               |
| $(\text{NH}_2)_2\text{CN-CS-C}_2\text{H}_5$         | [65] | 212.4                               |
| $(\text{NH}_2)_2\text{CNH-CS}_2$                    | [63] | 216.9                               |
| $\text{K[S}_2\text{C=N-CN]}\cdot\text{H}_2\text{O}$ | [84] | 228.2                               |

Im folgenden werden die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Kaliumsalze und Methylester von (Thio-)formyldithiocarbamaten miteinander hinsichtlich struktureller Aspekte sowie systematischer Änderungen diskutiert. (vgl. dazu Tab. 119. und 120.)

Beim Übergang von den Formyl- zu den Thioformyldithiocarbamaten wird das (Thio-)formylproton um 1-1.3 ppm tieffeldverschoben. Dies steht im Einklang mit den Literaturdaten der Amide und Thioamide.

Tab.119: (Thio-)formyldithiocarbamate: chemische Verschiebungen des (Thio-)formylprotons [in ppm].

| Anion                                                    | $\delta(\text{H}-\text{C}=\text{X})$ |             |
|----------------------------------------------------------|--------------------------------------|-------------|
|                                                          | K-Salz                               | Methylester |
| $[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CO}-\text{H}]^-$    | 9.50                                 | 9.33        |
| $[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]^-$ | 10.50                                | 9.90        |
| $[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CS}-\text{H}]^-$    | 10.44                                | 10.62       |
| $[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CS}-\text{H}]^-$ | 11.59                                | 11.02       |

Tab.120: (Thio-)formyldithiocarbamate: chemische Verschiebungen des (Thio-)formylkohlenstoff und des Dithiocarbamat-kohlenstoff [in ppm].

| Anion                                                    | $\delta(^{13}\text{C}=\text{X})$ |             | $\delta(\text{N}-^{13}\text{CS}_2)$ |             |
|----------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------|-------------------------------------|-------------|
|                                                          | K-Salz                           | Methylester | K-Salz                              | Methylester |
| $[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CO}-\text{H}]^-$    | 164.6                            | 161.5       | 219.2                               | 202.1       |
| $[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]^-$ | 163.9                            | 161.3       | 222.5                               | 206.4       |
| $[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CS}-\text{H}]^-$    | 192.4                            | 195.1       | 217.5                               | 203.7       |
| $[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CS}-\text{H}]^-$ | 193.3                            | 194.2       | 222.2                               | 205.4       |

Berücksichtigt man den Anisotropie-Effekt der  $\text{C}=\text{X}$ -Bindung (entschirmende Wirkung im Bereich der Bindungsachse) [80] und die im Vergleich zu Amiden stärkere Beteiligung der polaren Resonanzstruktur (Thioamide besitzen ein größeres Dipolmoment als Amide [37]), so läßt sich die Tieffeldverschiebung gut erklären.



Schwieriger ist die Tieffeldverschiebung nach Methylsubstitution zu erklären (1 ppm bei den Kaliumsalzen, 0.4-0.6 ppm bei den Methylestern). Sicherlich kann dieser Effekt nicht durch den elektrophilen Einfluß der Methylgruppe verursacht werden, zumal bei Amiden und Thioamiden eine solche Verschiebung nicht auftritt.

Für das  $\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CO}-\text{H}]$  und das  $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4][\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CS}-\text{H}]$  ergeben sich aus der Röntgenstrukturanalyse:

1. planarer Molekülbau der Anionen.
2. trans-Konformation (Wasserstoffatome transständig).
3. kurze intramolekulare S-H-Abstände.
4. längere N-CS<sub>2</sub>-Abstände als HCX-N-Abstände

Aus sterischen Gründen ist nach Einführung der Methylgruppe ein Herausdrehen der CS<sub>2</sub>-Gruppierung aus der Molekülebene anzunehmen. Die Tieffeldverschiebung wird also durch Änderung in der Nachbargruppenwirkung der CS<sub>2</sub>-Gruppierung auf die (Thio-)formylprotonen verursacht.

Damit im Einklang steht auch die Tatsache, daß nach Methylsubstitution die N-CS<sub>2</sub>-Kohlenstoffatome tieffeldverschoben werden, während bei den C=X-Kohlenstoffatomen keine Änderungen auftreten. Ähnliche Effekte beobachteten KALINOWSKI und KESSLER [100] beim Übergang von Dimethyl- zu Tetramethyl(thio-)harnstoffen. Es erfolgt keine diamagnetische Verschiebung infolge des stärkeren +M-Effekts der Dimethylaminogruppe sondern eine paramagnetische Verschiebung, da infolge sterischer Hinderung der Dimethylaminogruppen die koplanare Anordnung gestört ist und der +M-Effekt des Stickstoff abgeschwächt wird.

Die Abschirmkonstante für die <sup>13</sup>C-Resonanz läßt sich nach POPLÉ [139] (s. dazu auch [100,107]) näherungsweise folgendermaßen formulieren:

$$\delta = \delta_p + \delta_d + \delta'$$

$\delta_d$  = diamagnetischer Verschiebungsanteil  
 $\delta_p$  = paramagnetischer Verschiebungsanteil  
 $\delta'$  = Anteil der Nachbaratome

Für Kohlenstoffatome ist  $\delta_p$  10mal größer als  $\delta_d$  und wird durch folgende Gleichung dargestellt [100, 107]:

$$\delta_p = -K/\Delta E \langle r^{-3} \rangle_{2p} [Q_{AA} + Q_{BB}]$$

$\Delta E$  = mittlere Anregungsenergie  
 $r$  = Radius des 2p-Orbitals des betrachteten C-Atoms  
 $Q_{AA}, Q_{BB}$  = Terme, die die Ladungsdichte und Bindungsordnung enthalten

$\Delta E$  steht im Nenner: somit bewirkt die kleinste Anregungsenergie die stärkste paramagnetische Verschiebung. Es ist also sinnvoll,  $n\pi^*$ -Übergänge in Dithiocarbamaten mit den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zu vergleichen [100].

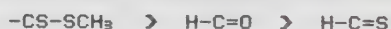
$n\pi^*$ -Übergänge der Formyl- bzw Thioformylgruppe sind aus den gemessenen Spektren nicht zu ermitteln. Die in Tabelle 122 angegebenen  $n\pi^*$ -Übergänge sollten hauptsächlich der N-CS<sub>2</sub>-Gruppierung zugeordnet werden (Kap. 6.4.: S. 183). Es fällt auf, daß für die Kaliumsalze nach Methylsubstitution die  $n\pi^*$ -Übergänge zu größeren Wellenlängen hin verschoben werden. Zu erwarten wäre aber eine hypsochrome Verschiebung [100].

Geht man davon aus, daß die CS<sub>2</sub>-Gruppe aus der Molekülebene herausgedreht ist, dann resultiert ein geringerer Donoreffekt des N-Atoms.

$\Delta E$  wird kleiner und man erhält eine stärkere paramagnetische Verschiebung des N- $^{13}\text{CS}_2$ -Kohlenstoff.

Die gemessenen Tieffeldverschiebungen gegenüber den unsubstituierten Derivaten liegen zwischen 3 und 5 ppm (Tab. 120).

Die stärkere Abschirmung des N- $^{13}\text{CS}_2$ -Kohlenstoff nach S-Methylierung (diamagnetische Verschiebung: 16-17 ppm) steht bei den Formyldithiocarbamaten im Einklang mit der hypsochromen Verschiebung des  $n\pi^*$ -Übergangs (Tab.122:  $\lambda = 24$  bzw. 35 nm). Bei den Thioformyldithiocarbamaten ist infolge der zusätzlich zu erwartenden  $n\pi^*$ -Übergänge der H-C=S-Gruppierung dazu keine Aussage möglich. Vergleichsweise gering ist die diamagnetische Verschiebung der C=O-Kohlenstoffatome (3 ppm). Überraschend ist die paramagnetische Verschiebung der C=S-Kohlenstoffatome nach S-Alkylierung. Bezieht man vereinfachend die Verschiebungen des C=X-Kohlenstoffs auf die Mesomeriemöglichkeit des freien Elektronenpaars am Stickstoff, so läßt sich folgende Reihenfolge steigenden -M-Effekts aufstellen.



Somit läßt sich das unterschiedliche Verhalten der C=X-Kohlenstoffatome erklären.

In Einklang damit stehen die Verhältnisse bei den  $^1\text{H}$ -NMR-HC=X-Resonanzen nach S-Methylierung, wobei zur Erklärung sowohl Änderungen im Anisotropieeffekt der (Thio-)amid-Gruppierung als auch Nachbargruppeneffekte der  $\text{CS}_2$ -Gruppe, die nicht notwendigerweise gleichgerichtet sein müssen, herangezogen werden.

Die chemischen Verschiebungen der H- $^{13}\text{C}=\text{X}$ -Kohlenstoffatome verhalten sich annähernd gemäß der von KALINOWSKI [100] angegebenen linearen Beziehung:  $\delta(\text{C}=\text{S}) = 1.45 \delta(\text{C}=\text{O}) - 46.5$  [ppm]

|                                                                | $\delta(^{13}\text{C}=\text{S})_{\text{gef.}}$ | $\delta(^{13}\text{C}=\text{S})_{\text{ber.}}$ |
|----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| $\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CS}-\text{H}]$    | 192.4                                          | 192.2                                          |
| $\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CS}-\text{H}]$ | 193.3                                          | 191.2                                          |
| $\text{H}-\text{CS}-\text{NH}-\text{CS}-\text{SCH}_3$          | 195.1                                          | 189.3                                          |
| $\text{H}-\text{CS}-\text{NCH}_3-\text{CS}-\text{SCH}_3$       | 194.2                                          | 187.4                                          |

#### 6.4. Elektronenanregungsspektren - Diskussion und Zuordnung

Die Zuordnung der elektronischen Übergänge bei 300 und 400 nm ist durch Vergleich mit Literaturdaten möglich. Aus theoretischen Berechnungen von FABIAN et al. [54.55] und von SANDSTRÖM [144] am Acetyldithiocarbamidsäure-S-methylester und am N-Acetyl-N-methyldithiocarbamidsäure-S-methylester (s. Tab. 121) lassen sich die Banden in (Thio-)formyldithiocarbamaten bei 300 nm als  $\pi\pi^*$ -Übergänge und bei 400 - 500 nm als  $n\pi^*$ -Übergänge der CS<sub>2</sub>-Gruppierung zuzuordnen.

Tab.121: Acetyldithiocarbamate: Elektronenanregungsspektren. Die Extinktionskoeffizienten [in l/mol·cm] sind in Klammern angegeben. C = CHCl<sub>3</sub>, H = Heptan, E = Ethanol, B = Benzol.

| Verbindung                                                              | Lit.    | LM  | $n\pi^*$ [nm] | $\pi\pi^*$ [nm]         |
|-------------------------------------------------------------------------|---------|-----|---------------|-------------------------|
| CH <sub>3</sub> -CO-NH-CS-SCH <sub>3</sub>                              | [54.55] | C,H | 397(51.3)     | 305(13000)              |
| CH <sub>3</sub> -CO-NH-CS-SCH <sub>3</sub>                              | [144]   | E   | 405(39.8)     | 307(14000) 258.5(12000) |
| CH <sub>3</sub> -CO-NCH <sub>3</sub> -CS-SCH <sub>3</sub>               | [144]   | E   | 412(46.8)     | 308(10000) 266 (10000)  |
| CH <sub>3</sub> -CO-NCH <sub>3</sub> -CS-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | [106]   | B   |               | 310(12000) 259 (14000)  |

Tab.122: (Thio-)formyldithiocarbamate: Elektronenanregungsspektren: Die Extinktionskoeffizienten [in l/mol·cm] sind in Klammern angegeben.

Lösungsmittel der Kaliumsalze: Wasser

Lösungsmittel der Methylester: Diethylether

| K[S <sub>2</sub> C-NH-CO-H] | K[S <sub>2</sub> C-NCH <sub>3</sub> -CO-H] | K[S <sub>2</sub> C-NH-CS-H] | K[S <sub>2</sub> C-NCH <sub>3</sub> -CS-H] |
|-----------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------|
| 267.5 (19000)               | 276.0 (20000)                              |                             |                                            |
| 331.0 (14000)               | 336.5 (12000)                              | 326.0 (30000)               | 327.5 (18000)                              |
| 428 ( 61)                   | 444 ( 48)                                  | 467 sh                      | 475 sh                                     |

| H-CO-NH-CS-SCH <sub>3</sub> | H-CO-NCH <sub>3</sub> -CS-SCH <sub>3</sub> | H-CS-NH-CS-SCH <sub>3</sub> | H-CS-NCH <sub>3</sub> -CS-SCH <sub>3</sub> |
|-----------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------|
| 213.0 ( 7000)               | 213.0 ( 7000)                              | 214.0 ( 9000)               | 207.0 ( 7000)                              |
| 261.0 (19000)               | 265.5 (15000)                              | 310.0 (23000)               | 308.0 (18000)                              |
| 300.0 (10000)               | 302.5 ( 8000)                              | 325.0 (20000)               | 332.5 (20000)                              |
| 404 ( 32)                   | 409 ( 38)                                  | 485br ( 32)                 | 473sh ( 47)                                |

$n\pi^*$  - Übergänge von Amiden liegen bei 230 nm [133], von Thioamiden bei 360 nm [95] und von Dithiocarbamaten bei 340 - 350 nm [62]. Demnach handelt es sich bei den breiten Banden der Thioformyldithiocarbamate zwischen 450 und 500 nm sowohl um  $n\pi^*$  - Übergänge der  $\text{NCS}_2$ -Gruppe als auch der Thioamidgruppe.

Die starke Rotverschiebung der  $n\pi^*$  - Übergänge in den dargestellten Verbindungen zeigt sich sowohl in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren als auch in einer zunehmenden Farbvertiefung:

|                                                             |                                                                |                                                             |                                                                |
|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| $\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CO}-\text{H}]$ | $\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]$ | $\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CS}-\text{H}]$ | $\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CS}-\text{H}]$ |
| gelb                                                        | orange gelb                                                    | orangerot                                                   | rot                                                            |

Die bathochrome Verschiebung der  $n\pi^*$  - Übergänge wurde bereits bei der Diskussion der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erklärt (Kap. 6.3.: S. 178). Auch SANDSTRÖM [144] fand diesen Effekt beim N-methylsubstituierten N-Acetyldithiocarbamidsäure-S-methylester.

## 7. Schwer- und Übergangsmetall(thio-)formyldithiocarbamate

Es wird ein Überblick gegeben, wie (Thio-)formyldithiocarbamate in wässriger Lösung mit Schwer- und Übergangsmetallkationen reagieren und ob die entstandenen Verbindungen mit organischen Lösungsmitteln wie Diethylether und Benzol extrahierbar sind. Auf eine weitergehende Untersuchung dieser Verbindungen wird im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen.

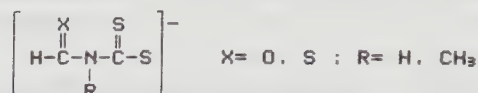
Zur Darstellung werden im Reagenzglasversuch äquimolare Lösungen von Schwer- und Übergangsmetallsalzen mit (Thio-)formyldithiocarbamatlösungen der Kaliumsalze versetzt und die entstandenen Lösungen oder Niederschläge mit Benzol und Diethylether extrahiert. Auch FUKADA et al.[146] erhielten bei der Umsetzung von  $\text{Ar-CO-NH-CS-SH}$  mit  $\text{Ar} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O-C}_6\text{H}_4$  und 2-Furyl mit  $\text{Ni}^{2+}$  purpurne Niederschläge.

Tab.123: Schwer- und Übergangsmetall(thio-)formyldithiocarbamate: Farbe und Stabilität der Niederschläge in wässriger Lösung sowie deren Extrahierbarkeit in Diethylether und Benzol. (Zers. = Zersetzung, lsl. = löslich, n. = nicht, w. = wenig und g. = gut).

| Kation<br>LM     | $[\text{H-CO-NH-CS}_2]^-$ | $[\text{H-CO-NCH}_3\text{-CS}_2]^-$ | $[\text{H-CS-NH-CS}_2]^-$ | $[\text{H-CS-NCH}_3\text{-CS}_2]^-$ |
|------------------|---------------------------|-------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|
| $\text{Fe}^{2+}$ | -                         | weinrot                             | grün(Zers.)               | hellgrün                            |
| $\text{Fe}^{3+}$ | violett(Zers.)            | -                                   | -                         | -                                   |
| Ether            | g.lsl. violettrot         | g.lsl. weinrot                      | lsl. grün (Zers.)         | g.lsl. violett                      |
| Benzol           | w.lsl. violett            | w.lsl. blaßrot                      | lsl. braungelb            | g.lsl. grün                         |
| $\text{Co}^{2+}$ | hellgrün                  | dunkelgrün                          | braungrün                 | olivgrün                            |
| Ether            | lsl. grün                 | w.lsl. grün                         | w.lsl. braungrün          | w.lsl. olivgrün                     |
| Benzol           | w.lsl. gelbgrün           | w.lsl. grün                         | w.lsl. braungrün          | g.lsl. rotbraun                     |
| $\text{Ni}^{2+}$ | rotviolett                | violettrot                          | schwarzbraun              | violett                             |
| Ether            | n.lsl.                    | w.lsl. gelb                         | w.lsl. rotbraun           | w.lsl. grünbraun                    |
| Benzol           | n.lsl.                    | w.lsl. gelb                         | w.lsl. rotbraun           | w.lsl. braun                        |
| $\text{Cu}^{2+}$ | hellbraun                 | dunkelbraun                         | dunkelrotbraun            | dunkelbraun                         |
| Ether            | n.lsl.                    | w.lsl. gelb                         | w.lsl. gelb               | g.lsl. braun                        |
| Benzol           | n.lsl.                    | w.lsl. gelb                         | w.lsl. gelb               | g.lsl. braun                        |
| $\text{Ag}^+$    | dottergelb(Zers.)         | orange(Zers.)                       | rotbraun(Zers.)           | dunkelrotbraun                      |
| Ether            | n.lsl.                    | n.lsl.                              | n.lsl.                    | n.lsl.                              |
| Benzol           | n.lsl.                    | n.lsl.                              | n.lsl.                    | n.lsl.                              |
| $\text{Zn}^{2+}$ | -                         | blaßgelb                            | blaßgelb                  | weiß(Zers.)                         |
| Ether            | -                         | g.lsl. gelb                         | lsl. gelb                 | -                                   |
| Benzol           | -                         | g.lsl. gelb                         | lsl. gelb                 | -                                   |
| $\text{Cd}^{2+}$ | hellgelb                  | blaßgelb                            | gelb                      | blaßgelb                            |
| Ether            | n.lsl.                    | n.lsl.                              | lsl. gelb                 | n.lsl.                              |
| Benzol           | n.lsl.                    | n.lsl.                              | lsl. gelb                 | n.lsl.                              |
| $\text{Hg}^{2+}$ | gelb(Zers.)               | gelb(Zers.)                         | orange gelb               | blaßgelb                            |
| Ether            | n.lsl.                    | n.lsl.                              | n.lsl.                    | n.lsl.                              |
| Benzol           | n.lsl.                    | n.lsl.                              | n.lsl.                    | n.lsl.                              |
| $\text{Pb}^{2+}$ | hellgelb                  | gelb                                | orange                    | orange                              |
| Ether            | n.lsl.                    | n.lsl.                              | w.lsl. gelb               | w.lsl. gelb                         |
| Benzol           | n.lsl.                    | n.lsl.                              | w.lsl. gelb               | w.lsl. gelb                         |
| $\text{Bi}^{3+}$ | zitronengelb              | beige                               | beige                     | orange gelb                         |
| Ether            | lsl. gelb                 | lsl. gelb                           | lsl. gelb                 | lsl. gelb                           |
| Benzol           | n.lsl.                    | lsl. gelb                           | lsl. gelb                 | lsl. gelb                           |

## 8. Zusammenfassung

Durch Einschubreaktion von CS<sub>2</sub> in Formamide und Thioformamide in Gegenwart von Basen konnten die folgenden, bislang nicht bekannten Anionen synthetisiert werden:



Es gelang die Darstellung der Salze  $\text{M}[\text{CS}_2\text{C-NR-CHX}]$ :

X= O, R= H : M= Na ( $\cdot \text{H}_2\text{O}$ ), K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>, Tl, Ba/2 ( $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),  
N(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>

X= O, R= CH<sub>3</sub> : M= Na, K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>, Tl, Ba/2 ( $\cdot 2\text{DMF}$ ), N(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>

X= S, R= H : M= Na ( $\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ), K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>, Tl,  
Ba/2 ( $\cdot 3\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), N(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>

X= S, R= CH<sub>3</sub> : M= K, Rb, Cs, Tl, N(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>

Weiterhin wurden eine Reihe von Schwer- und Übergangsmetallsalzen auf ihre Schwerlöslichkeit in Wasser sowie ihre Löslichkeit in Diethylether und Benzol hin untersucht.

Bei den N-Formyl- und N-Methyl-N-formyldithiocarbamaten handelt es sich durchweg um stabile Verbindungen. Während N-Thioformyldithiocarbamate bei Zimmertemperatur bereits merklich zersetzlich sind, kann man N-Methyl-N-thioformyldithiocarbamate nur bei -78°C längere Zeit unzersetzt aufbewahren. Die thermische Stabilität der Alkalimetallsalze (K, Rb, Cs) der N-Formyl- und N-Thioformyldithiocarbamate nimmt mit zunehmendem Atomgewicht zu, während sie bei den N-Methylderivaten in der gleichen Richtung abnimmt.

Die freie N-Formyldithiocarbamidsäure wurde isoliert; sie liegt sowohl in Lösung als auch in Substanz in der S-H-Form vor.

Die sehr instabile frei N-Methyl-N-formyldithiocarbamidsäure, dargestellt bei -78°C in Aceton-d<sub>6</sub>, konnte NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Durch Alkylierung der (Thio)formyldithiocarbamat-Anionen sind folgende S-Alkylester hergestellt worden:  $\text{H-CX-NR-CS-SR}'$

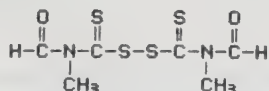
X= O, S     R= H     R'= CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

X= O     R= CH<sub>3</sub>     R'= CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

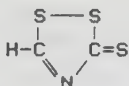
X= S     R= CH<sub>3</sub>     R'= CH<sub>3</sub>

Schwefelung mittels Lawesson's Reagenz überführt die Formylderivate (X= O, R= H, CH<sub>3</sub>, R'= CH<sub>3</sub>) in die Thioformylderivate (X= S, R= H, CH<sub>3</sub>, R'= CH<sub>3</sub>).

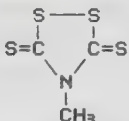
Durch Oxidation von  $[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]^-$  mit Jod erhält man das entsprechende Thiuramdisulfid.



Dahingegen führt die gleiche Reaktion mit  $[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CS}-\text{H}]^-$  zum 1.2.4-Dithiazol-3-thion



und beim  $[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CS}-\text{H}]^-$  zum N-Methyl-1.2.4-dithiazol-3.5-dithion.



Alle synthetisierten Verbindungen wurden - soweit möglich - charakterisiert durch Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dichte, Elementaranalyse, Thermogravimetrie, IR-Spektroskopie,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, Massenspektroskopie und Elektronen-anregungsspektroskopie.

Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten die Ausbildung von Wasserstoffbrücken der Verbindungen mit  $[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CX}-\text{H}]^-$ -Anionen ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ) im gelösten Zustand. Es wurde erkannt, daß das Kalium-N-formyldithiocarbamat in einer Überstruktur kristallisiert, die durch Röntgenstrukturanalyse in mehreren Schritten einwandfrei gelöst werden konnte. Ursache der Überstruktur ist die Ausbildung von  $\text{S} \cdots \text{H}-\text{N}$ - und  $\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}$ -Wasserstoffbrücken zwischen vier symmetrieunabhängigen Anionen.

Durch NMR-spektroskopische und kryoskopische Messungen am Tetra-butylammonium-N-thioformyldithiocarbamat konnte gezeigt werden, daß bereits im gelösten Zustand die Grundeinheit der durch Röntgenstrukturanalyse ermittelten Kristallstruktur vorgeformt ist. Nach Einbau in den Kristallverband muß eine endständige  $\text{CH}_3$ -Gruppe des Tetra-butylammoniumkations ihre Konformation ändern, um eine raumsparende Stapelung der durch Wasserstoffbrücken zusammengehaltenen, dimeren elektrisch neutralen Aggregate, bestehend aus 2  $[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CS}-\text{H}]^-$ -Anionen und 2  $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4]^+$ -Kationen, zu ermöglichen. Über alle hier dargestellten Verbindungen liegen bislang noch keine Literaturangaben vor.

### 3. Literaturverzeichnis

1. U.AAVA, R.HESSE: Ark. Kemi 30 (1969), 149.
2. N.K.AGARWAL, A.D.TANEJA, K.P.SRIVASTAVA: J. Inorg. Nucl. Chem. 35 (1973), 3959.
3. L.A.AHRENS: Geochim. Cosmochim. Acta 2 (1952), 155.
4. J.ALBERTSSON, A.OSKARSSON, K.STAHL, L.SVENSSON, I.YMEN: Acta Cryst. B36 (1980), 3072.
5. G.AMPOLA, C.MANUELLI: Gazz. chim. Ital. 25 II (1895), 91.
6. G.D.ANDRETTI, P.DOMIANO, G.F.GASPARRI, M.NARDELLI, P.SGARABOTTO: Acta Cryst. B26 (1970), 1005.
7. M.R.ATKINSON, G.SHAW, K.SCHAFFNER, R.N.WARRENER, J. Chem. Soc. 1956, 3847.
8. P.AUBERT, E.B.KNOTT, L.A.WILLIAMS, J. Chem. Soc. 1951, 2185.
9. P.AUBERT, E.B.KNOTT, Brit. Pat. 689025 vom 18. März 1953; zit. nach C.A. 47 (1953), 8564e.
10. M.AUGUSTIN, M.RICHTER, S.SALAS, J. Prakt. Chem. 322 (1980), 55.
11. E.A.AXELROD: U.S. Pat. 3979452 vom 7. Sept. 1976; zit. nach C.A. 85 (1976), P1422682c.
12. P.U.BAI: Bull. Chem. Soc. Jap. 44 (1971), 313.
13. M.J.BAKER-HAWKES, Z.DORI, R.EISENBERG, H.B.GRAY: J. Am. Chem. Soc. 90 (1968), 4253.
14. H.J.BARBER, H.J.COTTRELL, M.B.GREEN, J. Appl. Chem. 4 (1954), 110.
15. V.G.BEILIN, I.M.GINZBURG, E.N.KIRILLOVA, L.B.DASKEVICH, Zh.Org. Khim. 13 (1977), 1333; zit. nach C.A. 87 (1977), 102251w.
16. L.J.BELLAMY: The Infrared Spectra of Complex Molecules II, Chapman and Hall, London-New York, 1980.
17. L.BEYER, R.KIRMSE, J.STACH, R.SZARGAN, E.HOYER: Z. anorg.allg. Chem. 476 (1981), 7.
18. C.C.F.BLAKE, R.W.H.SMALL: Acta Cryst. B28 (1972), 2201.
19. L.C.F.BLACKMAN, M.J.S.DEWAR, J. Chem. Soc. 1957, 162, 171.
20. L.C.F.BLACKMAN, M.J.S.DEWAR, H.HAMPSON, J. Appl. Chem. 7 (1957), 160.
21. E.N.CAIN, R.N.WARRENER, Austr. J. Chem. 23 (1970), 51.
22. A.CARON, J.DONOHUE: Acta Cryst. B25 (1969), 404.
23. M.CHANLAROW, Ber. dtsch. Chem. Ges. 15 (1882), 1987.
24. A.F.CHILDS, S.G.P.PLANT, A.L.L.TOMPSETT, G.A.WEEKS, J. Chem. Soc. 1948, 2180.

25. J.A.McCLEVERTY, N.SPENCER, N.A.BAILEY, S.L.SHACKLETON: J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1980, 1939.
26. M.COLAPIETRO, A.DOMENICANO, A.VACIAGO: Chem. Commun. 1968, 572.
27. N.B.COLTHUP, L.H.DAILY, S.E.WIBERLEY: Introduction to Infrared and Raman Spectroskopie, Academic Press, New York, San Francisco, London, 1975.
28. D.COUCOUVANIS: Progr. Inorg. Chem. 11 (1970), 233.
29. D.COUCOUVANIS: Progr. Inorg. Chem. 26 (1979), 301.
30. M.COWIE, J.A.IBERS, K.ITOH, I. MATSUDA, F.UEDA: J. Am. Chem. Soc. 97 (1975), 4748.
31. M.COWIE, J.A.IBERS: Inorg. Chem. 15 (1976), 552.
32. D.E.DEGRAAF, G.B.B.M.SUTHERLAND: J. Chem. Phys. 26 (1957), 716.
33. F.B.DAINS, O.A.KROBER, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939), 1830.
34. M.DELEPINE, Bull. Soc. Chim. Fr. 29 (1903), 50.
35. J.L.DEROCQUE, J.V.VIALLE: Bull. Soc. Chim. Fr. 1965, 3315.
36. J.L.DEROCQUE, J.VIALLE, Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, 1183.
37. H.O.DESSEYN, B.J.VAN DER VEKEN, M.A.HERMAN: Appl. Spectr. 32 (1978), 101.
38. K.R.G.DEVI, D.N.SATHYANARAYANA, S.MANOGRAN: Spectrochim. Acta 37A (1981), 31.
39. K.R.G.DEVI, D.N.SATHYANARAYANA, S.MANOGRAN: Spectrochim. Acta 37A (1981), 633.
40. T.A.DEVILLANOVA, U.R.DEVI, D.N.SATHYANARAYANA, G.VORANI, Spectrochim. Acta 35A (1979), 1083.
41. M.J.S.DEWAR, H.HAMPSON, L.C.F.BLACKMAN, Brit. Pat. 839351 vom 29. Juni 1960; zit. nach C.A. 55 (1961), P7296e.
42. J.W.MacDONALD, D.M.MCKINNON: Can. J. Chem. 45 (1967), 1225.
43. J.DORIE, J.P.GOUESNARD, B.MECHIN, N.NAULET, G.J.MARTIN: Org. Magn. Res. 19 (1980), 126.
44. T.C.DOWNIE, W.HARRISON, E.S.RAPER, M.A.HEPWORTH: Acta Cryst. B28 (1972), 283.
45. K.S.DRAGONETTE, I.L.KARLE: Acta Cryst. 19 (1965), 978.
46. A.M.DUFFIELD, C.DJERASSI, J.SANDSTROM: Acta Chem. Scand. 21 (1967), 2167.
47. G.DURGAPRASAD, D.SATHYANARAYANA, C.C.PATEL: Bull. Chem. Soc. Jap. 44 (1971), 316.
48. G.ECKERT: Z. Anal. Chem. 155 (1957), 23.
49. R.EISENBERG: Progr. Inorg. Chem. 12 (1970), 295.

50. D.T.ELMORE, P.A.TOSELAND: Chemistry and Industry 1953, 1227;  
zit. nach C.A. 48 (1954) 4626g.
51. D.T.ELMORE, P.A.TOSELAND: J. Chem. Soc. 1954, 4533.
52. D.T.ELMORE, J.R.OGLE, W.FLETCHER, P.A.TOSELAND: J. Chem. Soc.  
1956, 4458.
53. J.C.EVANS: J. Chem. Phys. 22 (1954), 1228.
54. J.FABIAN, A.MEHLHORN: Z. Chem. 7 (1967), 192.
55. J.FABIAN, H.VIOLA, R.MAYER: Tetrahedron 23 (1967), 4323.
56. W.FORTH, D.HENSCHER, W.RUMMEL: " Allgemeine und spezielle  
Pharmakologie und Toxikologie" BI, Mannheim-Wien-Zürich  
1980.
57. J.D.FORRESTER, A.ZALKIN, D.H.TEMPLETON: Inorg. Chem. 3 (1964),  
1500.
58. J.D.FORRESTER, A.ZALKIN, D.H.TEMPLETON: Inorg. Chem. 3 (1964),  
1507.
59. D.J.FRY, J.D.KENDALL, B.A.LEA, Brit. Pat. 829644 vom 2. März  
1960; zit. nach C.A. 54 (1960), 13917g.
60. J.GABEL, V.HASEMANN, H.HENRIKSEN, E.LARSEN, S.LARSEN: Inorg.  
Chem. 18 (1979), 1088.
61. G.GATTOW: Z. anorg. allg. Chem. 333 (1962), 143.
62. G.GATTOW, W.BEHRENDT: Topics in Sulfur Chemistry, Vol.2.  
Herausgeber A.Senning, Thieme Verlag, Stuttgart, 1977.
63. G.GATTOW, W.EUL: Z. anorg. allg. Chem. 483 (1981), 121.
64. G.GATTOW, W.EUL: Z. anorg. allg. Chem. 485 (1982), 195.
65. G.GATTOW, W.EUL: Z. anorg. allg. Chem. 485 (1982), 203.
66. G.GATTOW, G.KIEL, W.EUL: Z. anorg. allg. Chem. 497 (1983),  
167.
67. G.GATTOW, R.GERNER: Z. anorg. allg. Chem. 487 (1982), 141.
68. G.GATTOW, R.GERNER: Z. anorg. allg. Chem. 488 (1982), 94.
69. G.GATTOW, H.HLAWATSCHEK: Z. anorg. allg. Chem. 453 (1979),  
107.
70. G.GATTOW, H.HLAWATSCHEK: Z. anorg. allg. Chem. 454 (1979), 125.
71. G.GATTOW, B.STURM: Z. anorg. allg. Chem. 461 (1980), 125.
72. G.GATTOW, B.STURM: Z. anorg. allg. Chem. 461 (1980), 132.
73. G.GATTOW, B.STURM: Z. anorg. allg. Chem. 461 (1980), 137.
74. K.GEETHARANI, D.N.SATHYANARAYANA: Spectrochim. Acta 32A (1976),  
227.
75. P.S.GENILE, J.G.WHITE, D.D.CAVALLUZZO: Inorg.  
Chim. Acta 18 (1976), 183.
76. R.GERNER: Diplomarbeit, Universität Mainz 1980.

77. GMELIN: "Handbuch der Anorganischen Chemie", Kohlenstoff D4, S.216. Springer Verlag, Heidelberg-New York, 1977.
78. Gmelin: Handbuch der Anorganischen Chemie", Kohlenstoff D6, S.132. Springer Verlag, Heidelberg-New York, 1978.
79. L.GOLIC, I.LEBAN: Acta Cryst. B36 (1980), 1666.
80. H.GÖNTHER: NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York, 1983.
81. H.GÖNZLER, H.BÖCK: IR-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim 1975.
82. D.J.HALLS: Mikrochim. Acta 1969, 62.
83. H.HLAWATSCHEK, G.KIEL, G.GATTOW: Z. Naturforsch. 36b (1981), 1386.
84. H. HLAWATSCHEK, M. DRAGER u. G. GATTOW: Z. anorg. allg. Chem. 491 (1982), 145.
85. D.HÖRNER, G.GATTOW: Z. anorg. allg. Chem. 442 (1978), 195.
86. H.HOFFMANN, G.SCHUMACHER: Tetrahedron Lett. 31 (1967), 2963.
87. J.R.HOLDEN, C.DICKINSON: J. Am. Chem. Soc. 90 (1968), 1975.
88. A.HULANIKI: Talanta 14 (1967), 1371.
89. K.IGARASHI, T.HONMA, J. Org. Chem. 32 (1967), 2521.
90. K.IGARASHI, Jap. Pat. 7010327 vom 14. April 1970; zit. nach C.A. 73 (1970), P45789u.
91. J.IMRICH, P.KRISTIAN, Collect. Czech. Chem. Commun. 47 (1982), 3268.
92. K.ITOH, I.MATSUDA, F.UEDA, Y.ISHII, J.A.IBERS: J. Am. Chem. Soc. 99 (1977), 2918.
93. G.JANDER, E.BLASIUS: "Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum", S. 348, 421, S.Hirzel-Verlag, Stuttgart 1973.
94. J.E.JANSEN, P.A.MATHES, J. Am. Chem. Soc. 77 (1953), 2866.
95. M.J.JANSSEN: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 79 (1960), 454.
96. K.A.JENSEN, H.MYGIND, P.H.NIELSEN: Acta Chem. Scand. 24 (1970), 1492.
97. K.A.JENSEN, B.M.DAHL, P.H.NIELSEN, G.BORCH: Acta Chem. Scand. 25 (1971), 2029.
98. R.L.JONES: Spectrochim. Acta 23A (1967), 1745.
99. H.O.KALINOWSKI, H.KESSLER: Org. Magn. Res. 6 (1974), 305.
100. H.O.KALINOWSKI, H.KESSLER: Angew. Chem. 86 (1974), 43.
101. H.O.KALINOWSKI, W.LUBOSCH, D.SEEBACH, Chem. Ber. 110 (1977), 3733.
102. G.KAUFMANN, M.J.F.LEROY: Bull. Soc. Chim. Fr. 1967, 402.

103. A.I.KHOL'KIN, V.P.KOTZITSKII, L.M.GINDIN, L.G.KOROPOVA:  
U.S.S.R. 384826 (1973) von Otkrytiya Izobret. Prom. Obratzy  
Tovarnye Znak. 50 Nr.25 (1973), 82; zit. nach C.A. 79 (1973),  
105397.
104. D.G.I.KINGSTON, J.T.BUSEY, M.M.BURSEY: Chem. Rev. 74 (1974),  
215.
105. K.KLAESER, G.KIEL, G.GATTOW: Z. anorg. allg. Chem.  
483 (1981), 114.
106. K.C.KENNARD, D.M.BURNESS: J. Org. Chem. 24 (1959), 464.
107. E.KLEINPETER, R.BORSODORF: 13C-NMR-Spektroskopie in der Orga-  
nischen Chemie, Akademie-Verlag-Berlin, 1981.
108. H.L.KLÖPPING, G.J.M.VAN DER KERK: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas  
70 (1951), 917.
109. J.KNOECK, J. WITT: Spectrochim. Acta 32A (1975), 149.
110. K.KONISHI, K.NAGASE, T.KAMIKADO, K.MAKI, T.OKUTANI: Jap. Pat.  
7431970 vom 27. Aug. 1974; zit. nach C.A. 82 (1975), P139386s.
111. N.KREUZKAMP, Naturwissenschaften 50 (1963), 474.
112. N.KREUZKAMP, H.PESCHEL, Pharmazie 25 (1970), 322.
113. P.KRISTIAN, P.KUTSCHY, M.DZURILLA, Collect. Czech. Chem.  
Commun. 44 (1979), 1324.
114. F.W.McLAFFERTY: Appl. Spectrosc. 11 (1957), 148.
115. A.M.M.LANFREDI, A.TIRIPICCHIO, M.T.CAMELLINI, A.MONACI,  
F.FARLI: J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, 417.
116. L.A.LaPLANCHE, M.T.ROGERS: J. Am. Chem. Soc. 86 (1964), 337.
117. L.L. GRAHAM: Org Magn. Res. 14 (1980), 40.
118. K.LARSEN: Acta Chem. Scand. A28 (1974), 787.
119. T.LONDERGAN, N.L.HAUSE, R.SCHMITZ: J. Am. Chem. Soc. 75 (1953),  
4456.
120. L.MAIER: Angew. Chem. 81 (1969), 154.
121. L.MAIER: Helv. Chim. Acta 53 (1970), 1216.
122. L.MAIER: U.S. Pat. 3632812 vom 4. Jan. 1972; zit. nach C.A.  
76 (1972), P112221y.
123. M.MANGION, W.R.CLAYTON, O.HOLLANDER, S.G.SHORE: Inorg. Chem. 16  
(1977), 2110.
124. R.MATTES, H.WEBER: J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1980, 423.
125. R.MATTES, H.WEBER, K.SCHOLTEN: Chem. Ber. 113  
(1980), 1981.
126. R.MATTES, L.ZHENGYAN, M.THÜNEMANN, H.SCHNÖCKEL: J. Mol. Struct.  
99 (1983), 119.
127. H.MEIERER: Diplomarbeit, Universität Mainz 1980.
128. R.MELVIN, M.R.CHURCHILL, R.BAU: Inorg. Chem. 7 (1968), 2006.
129. A. MEYER: Diplomarbeit, Universität Mainz 1980.

130. D.MULLEN, E.HELLNER: Acta Cryst. B34 (1978), 2789.
131. MULTAN 78. A System of Computer Programs for The Automatic Solution of Cristal Structures from X-Ray Diffraction Data. PETER MAIN. Department of Physics, University of York, England. März 1978.
132. B.W.NASH, R.A.NEWBERRY, P.PICKLES, W.K.WARBURTON, J. Chem. Soc. C1969, 2794.
133. E.B.NIELSEN, J.A.SCHELLMANN: J. Phys. Chem. 71 (1967), 2297.
134. A.OSKARSSON, I.YMEN. Acta Cryst. C39 (1983), 66.
135. T.OTTERSEN: Acta. Chem. Scand. A29 (1975), 939.
136. K.OYAMADA, J.TOBITSUKA, M.SAITO, N.NAGANO. Sankyo Kenkyusko Nempo 27 (1975), 85; zit. nach C.A. 89 (1976), 150274r.
137. A.PIGNEDOLI, G.PEYRONEL, L.ANTOLINI: Acta Chryst. B31 (1975), 1903.
138. K.W.PLUMLEE, B.M.HOFFMANN, J.A.IBERS: J. Chem. Phys. 63 (1975), 1926.
139. J.A.POPLE: Discussion Faraday Soc. 34 (1962), 7.
140. P.RAFF, W.BROTZ: Z. Anal. Chem. 133 (1951), 243.
141. A.RAY, D.N.SATHYANARAYANA: Spectrochim. Acta 31A (1975), 899.
142. E.E.REID: "Organic Chemistry of Bivalent Sulfur", IV. Chemical Publishing Co., New York 1962.
143. J.P.ROUX u. J. C. A. BOEYENS: Acta Cryst. B25 (1969), 2395
144. J.SANDSTRÖM: Acta Chem. Scand. 17 (1963), 678.
145. J.SANDSTRÖM, B.UPPSTRÖM: Acta Chem. Scand. 21 (1967), 2254.
146. M.SATO, N.FUKADA, M.KURAUCHI, T.TAKESHIMA. Syntheses 1981, 554.
147. R.SCHMITZ: U.S. Pat. 2682558 vom 29. Jun. 1954; zit. nach C.A. 49 (1954), P9029e.
148. R.SCHOLDER, M.KREUTZ: Liebigs Ann. Chem. 653 (1962), 1.
149. E.SCHROEPL, R.POHLUDEK-FABINI. Pharm. Zentralh. 107 (1968), 493; zit nach C.A. 69 (1968), 43549c.
150. I.SHAHAK, J.SASSON, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973), 3440.
151. G.SHELDRIK: SHELX-76. Program for Crystal Strukture Determination. Cambridge 1976.
152. T.SHIGEMATSU, K.YOSHIDA, M.NAKAZAWA, M.TSUDA: Jpn. Kokai Tokkyokoho 76106450 vom 21. Aug. 1979; zit nach C.A. 92 (1980), P1645a.
153. O.SIMONSEN: Acta Cryst. B37 (1981), 344.
154. J.M.SLOBODIN, M.S.ZIGEL, M.V.YANISHEVSKAYA: J. Appl. Chem. (U.S.S.R.) 16 (1943), 280; zit. nach C.A. 39 (1945), 703.
155. M.R.SNOW, J.A.IBERS: Inorg. Chem. 12 (1973), 249.

156. P.J.STOFFEL: U.S. Pat. 3322811 vom 30. Mai 1967; zit. nach C.A. 68 (1968).P68765n.
157. I.SUZUKI: Bull. Chem. Soc. Jap. 35 (1962). 1286.
158. I.SUZUKI: Bull. Chem. Soc. Jap. 35 (1962). 1449.
159. T.TAKESHIMA, M.IKEDA, M.YOKOYAMA, N.FUKADA, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1979. 692.
160. T.TAKESHIMA, N.FUKADA, E.OHKI, M.MUROKA, J. Chem. Res., Synop. 1979. 212.
161. A.TAVLARIDIS: Dissertation, Universität Mainz 1977.
162. A.TAVLARIDIS, R.NEEB: Z. Anal. Chem. 282 (1967). 17.
163. A.TAVLARIDIS, R.NEEB: Naturwissenschaften 63 (1976). 146.
164. G.D.THORN, R.A.LUDWIG: "The Dithiocarbamates and Related Compounds", Elsevier Publ. Co., Amsterdam-New York, 1962.
165. R.TULL, L.M.WEINSTOCK: Angew. Chem. 81 (1969). 291.
166. Y.UEDA, E.MOSETTIG: Steroids 1 (1963). 361.
167. Y.UENO, T.NAKAI, M. OKAWARA, Bull. Chem. Soc. Jap. 44 (1971). 841.
168. ULLMANNS, "Enzyklopädie der technischen Chemie". Bd.8. S.39. Verlag Urban & Schwarzenberg, München 1974.
169. ULLMANNS, "Enzyklopädie der technischen Chemie". Bd.10. S.167. Verlag Urban & Schwarzenberg, München 1975.
170. ULLMANNS, "Enzyklopädie der technischen Chemie". Bd.12. S.5. Verlag Urban & Schwarzenberg, München 1976.
171. ULLMANNS, "Enzyklopädie der technischen Chemie". Bd.13. S.642. Verlag Urban & Schwarzenberg, München 1977.
172. ULLMANNS, "Enzyklopädie der technischen Chemie". Bd.17. S.235. Verlag Urban & Schwarzenberg, München 1979.
173. ULLMANNS, "Enzyklopädie der technischen Chemie". Bd.18. S.30. Verlag Urban & Schwarzenberg, München 1979.
174. ULLMANNS, "Enzyklopädie der technischen Chemie". Bd.21. S.89. Verlag Urban & Schwarzenberg, München 1982.
175. A.VIGATO, U.CASELLATO, Inorg. Nucl. Chem. Letters 16 (1980). 489.
176. E.V.VLADZIMIRSKAYA, Biol. Activn. Soedin., Akad. Nauk SSSR 1965. 262; zit. nach C.A. 63 (1965). 18019f.
177. A.WAHLBERG: Acta Chem. Scand. A30 (1976). 433.
178. A.WAHLBERG: Acta Chem. Scand. A30 (1976). 614.
179. W.WALTER, K.D.BODE: Angew. Chem. 79 (1967). 285.
180. R.N.WARRENER, E.N.CAIN, Tetrahedron Lett. 1966. 3225.
181. L.M.WEINSTOCK: Neth. Appl. 6512508; zit. nach C. A. 65 (1966). PC7066f.

182. H.L.WHEELER, H.F.MERRIAM: J. Am. Chem. Soc. 23 (1901), 290.
183. H.L.WHEELER, H.F.MERRIAM: J. Am. Chem. Soc. 24 (1901), 446.
184. H.L.WHEELER, T.B.JOHNSON: J. Am. Chem. Soc. 24 (1901), 684.
185. H.L.WHEELER, G.S.JAMIESON: J. Am. Chem. Soc. 24 (1901), 753.
186. H.L.WHEELER, T.B.JOHNSON: Am. Chem. J. 26 (1901), 195.
187. H.L.WHEELER, A.P.BEARDSLEY, T.B.JOHNSON: Am. Chem. J. 27 (1902), 264.
188. H.L.WHEELER, B.H.NICOLET, T.B.JOHNSON: Am. Chem. J. 46 (1911), 472.
189. D.H.WILLIAMS, I.FLEMING: Spektroskopische Methoden zur Struktur-  
aufklärung. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1975.
190. R.WILLSTATTER: Chem. Ber. 42 (1909), 1908.
191. R.WILLSTATTER, T.WIRTH: Chem. Ber. 49 (1916), 1110.
192. G.WITTIG, P.RAFF: Liebigs Ann. Chem. 573 (1950), 135.
193. R.F.ZIOLO u. M.EXTINE: Inorg. Chem. 20 (1981), 2709.
194. M.DRAGER, G.GATTOW: Acta Chem. Scand. 25 (1971), 761.
195. F.EHRENBERGER, S.GORBACH: "Methoden der organischen Elementar-  
und Spurenanalyse", S. 223, 270, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
196. W.SCHÖNIGER, Mikrochim. Acta 1955, 123.
197. W.SCHÖNIGER, Mikrochim. Acta 1956, 869.
198. G.GATTOW, W.EUL: Z. anorg. allg. Chem. 483 (1983), 103.



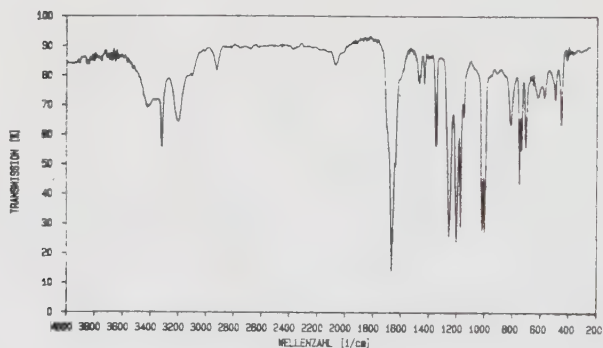
A N H A N G

## A. IR-Spektren

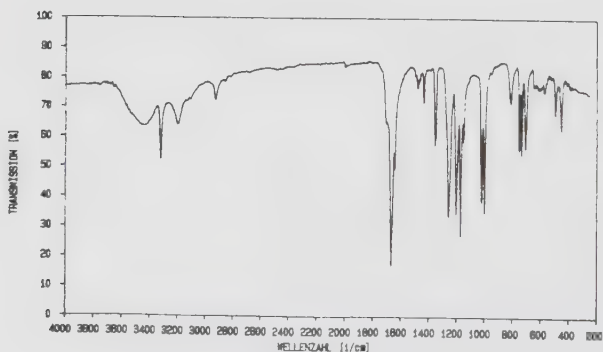
### A.1. N-Formyldithiocarbamate

B = Beckmann IR 4220 (4000-250  $1/\text{cm}$ ).

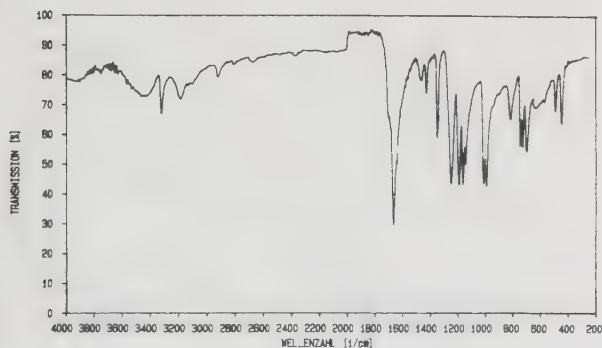
J = Jasco IRA-2 (4000-400  $1/\text{cm}$ ).



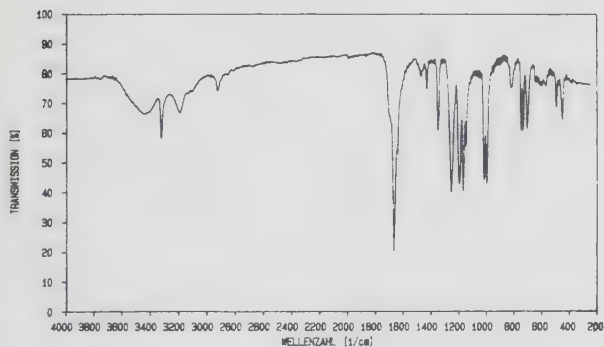
A.1.1.  $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CO}-\text{H}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . KBr-Preßling. (B).



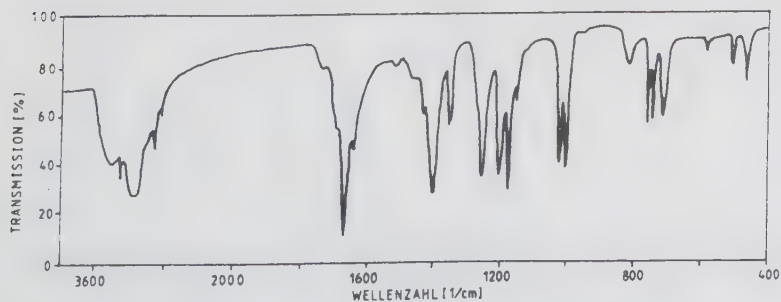
A.1.2.  $\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CO}-\text{H}]$ . KBr-Preßling. (B).



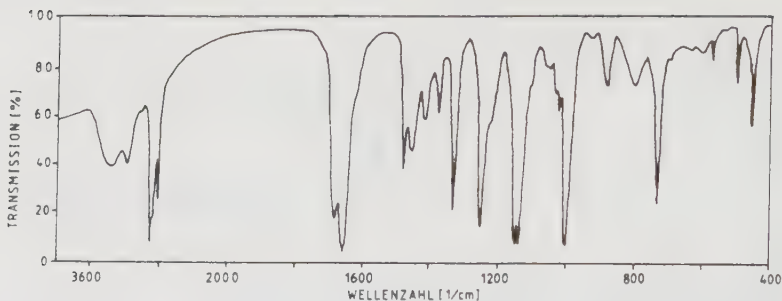
A.1.3.  $\text{Rb}[\text{S}_2\text{C-NH-CO-H}]$ . KBr-Preßling. (B).



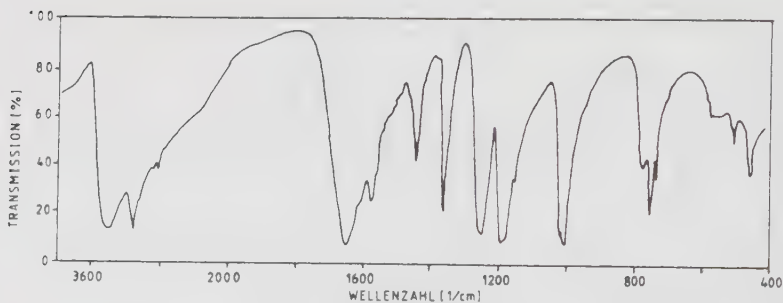
A.1.4.  $\text{Cs}[\text{S}_2\text{C-NH-CO-H}]$ . KBr-Preßling. (B).



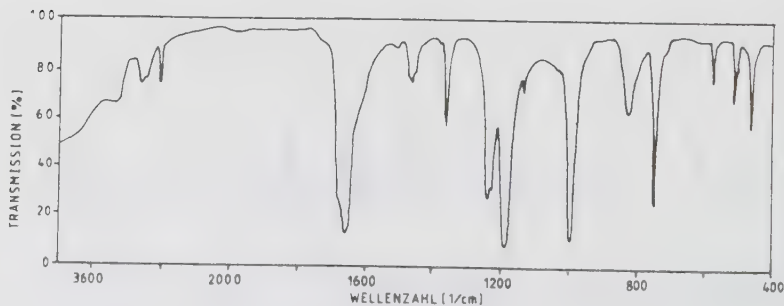
A.1.5.  $\text{NH}_4[\text{S}_2\text{C-NH-CO-H}]$ . KBr-Preßling. (J).



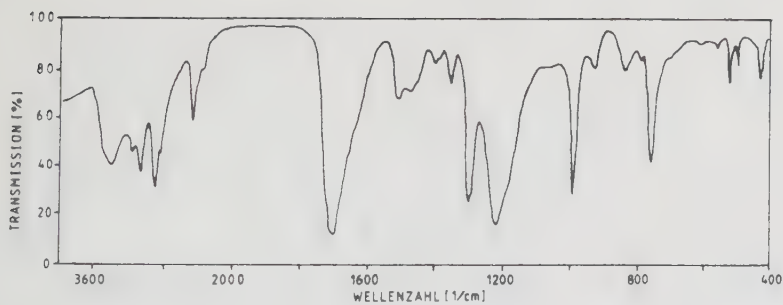
A.1.6.  $[N(n-C_4H_9)_4][S_2C-NH-CO-H]$ . KBr-Preßling. (J).



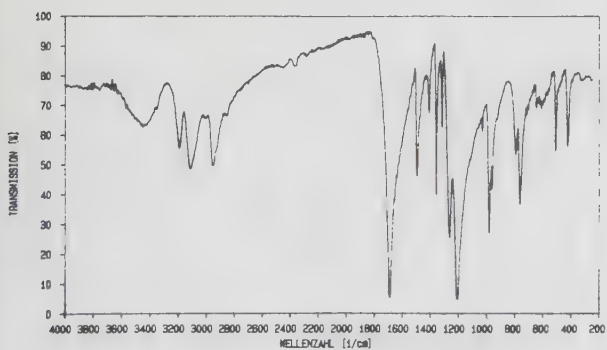
A.1.7.  $Ba[S_2C-NH-CO-H]_2 \cdot 2H_2O$ . KBr-Preßling. (J).



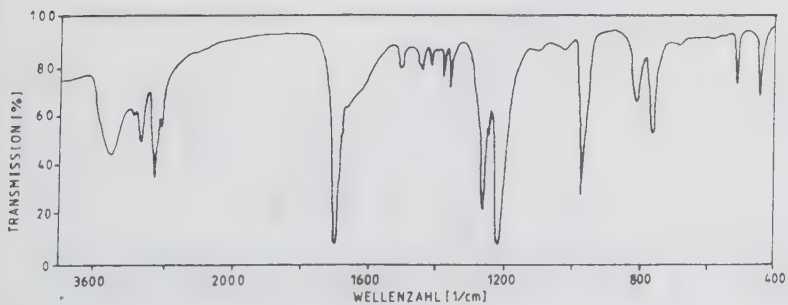
A.1.8.  $Tl[S_2C-NH-CO-H]$ . KBr-Preßling. (J).



A.1.9.  $\text{H-CO-NH-CS-SH}$ . KBr-Preßling. (J).

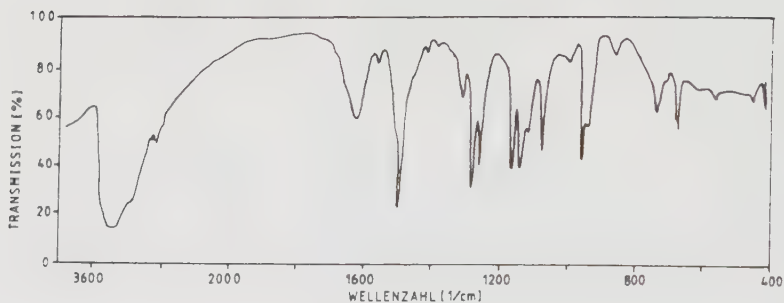


A.1.10.  $\text{H-CO-NH-CS-SCH}_3$ . KBr-Preßling. (B).

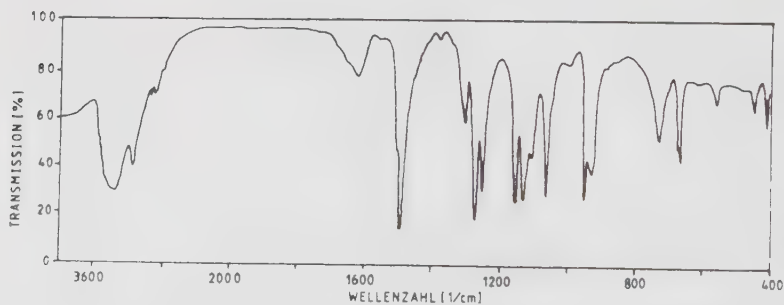


A.1.11.  $\text{H-CO-NH-CS-SC}_2\text{H}_5$ . KBr-Preßling. (J).

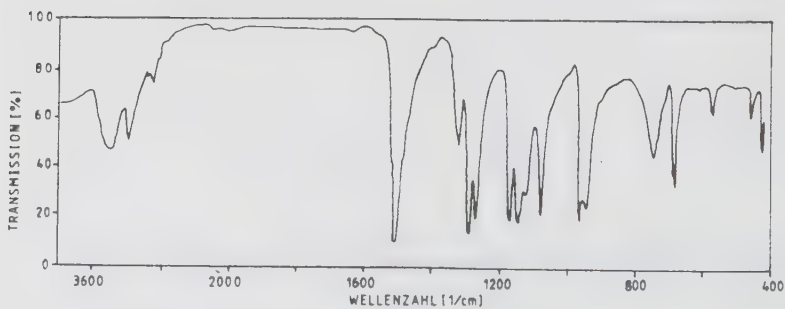
## A.2. N-Thioformyldithiocarbamate



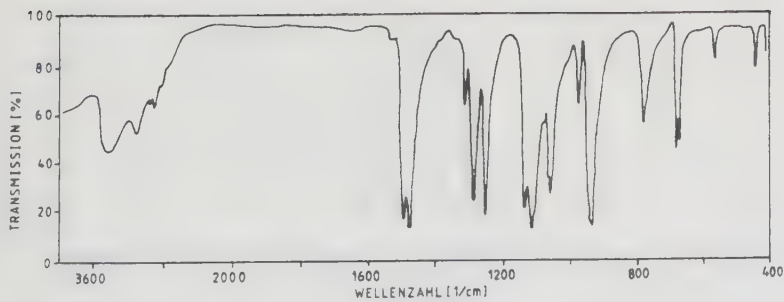
### A.2.1. $\text{Na[S}_2\text{C-NH-CS-H]} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . KBr-Preßling. (J).



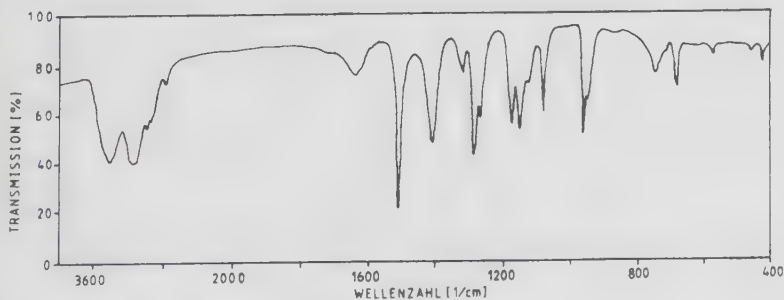
### A.2.2. $\text{K[S}_2\text{C-NH-CS-H]}$ . KBr-Preßling. (J).



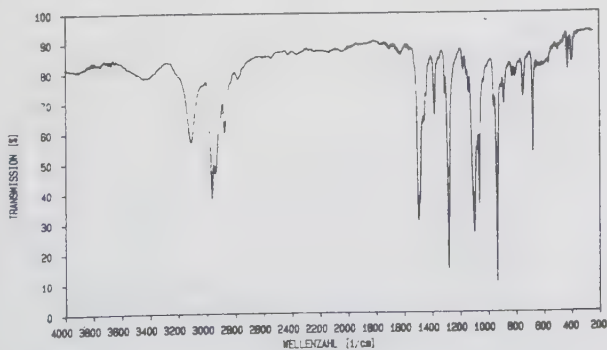
### A.2.3. $\text{Rb[S}_2\text{C-NH-CS-H]}$ . KBr-Preßling. (J).



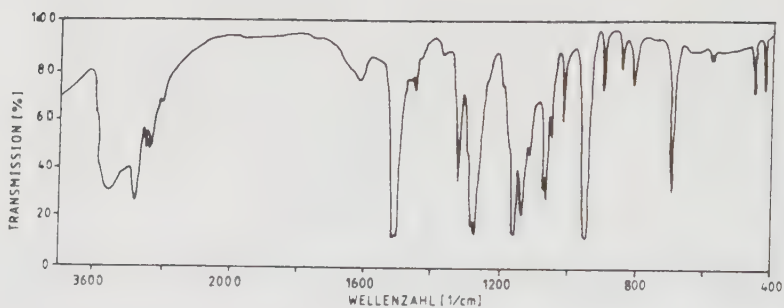
A.2.4.  $\text{Cs}[\text{S}_2\text{C-NH-CS-H}]$ . KBr-Preßling. (J).



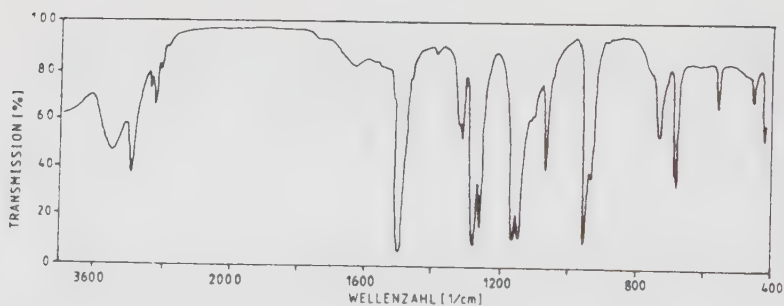
A.2.5.  $\text{NH}_4[\text{S}_2\text{C-NH-CS-H}]$ . KBr-Preßling. (J).



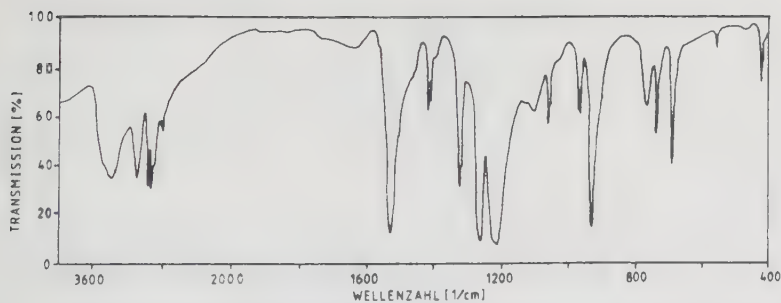
A.2.6.  $[\text{N}(\text{n-C}_6\text{H}_5)_4][\text{S}_2\text{C-NH-CS-H}]$ . KBr-Preßling. (B).



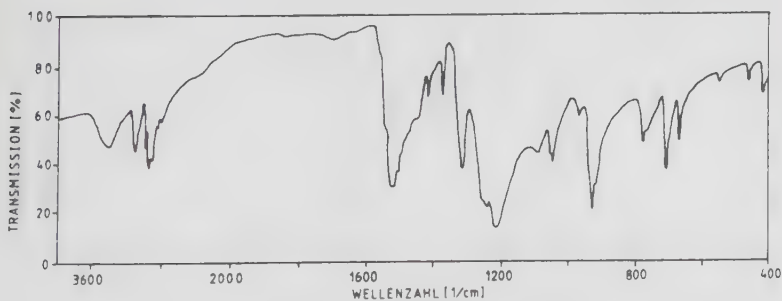
A.2.7.  $\text{Ba}[\text{S}_2\text{C-NH-CS-H}]_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . KBr-Preßling. (J).



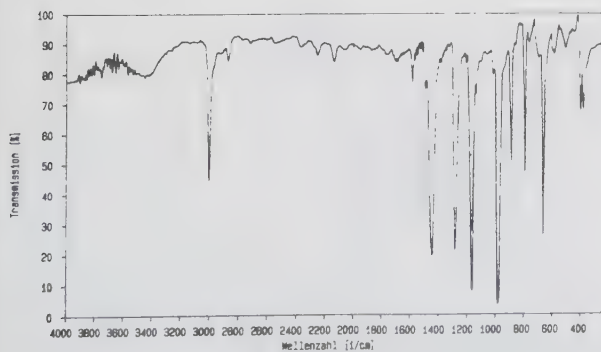
A.2.8.  $\text{Ti}[\text{S}_2\text{C-NH-CS-H}]$ . KBr-Preßling. (J).



A.2.9.  $\text{H-CS-NH-CS-SCH}_3$ . KBr-Preßling. (J).

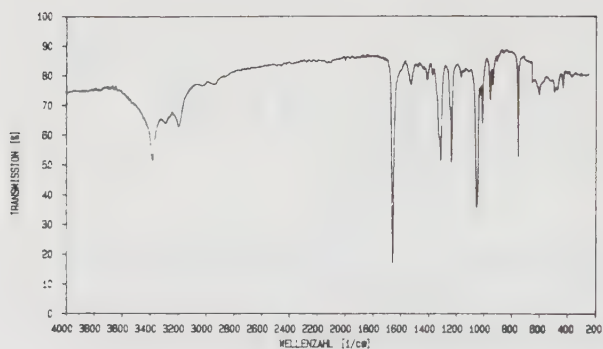


A.2.10.  $\text{H-CS-NH-CS-SC}_2\text{H}_5$ . KBr-Preßling. (J).

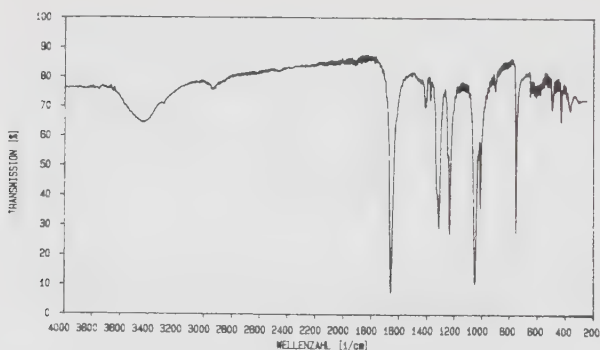


A.2.11. 1,2,4-Dithiazol-3-thion. KBr-Preßling. (B).

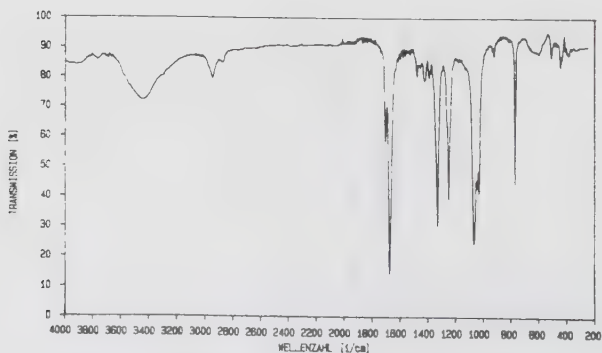
### A.3. N-Formyl-N-methyldithiocarbamate



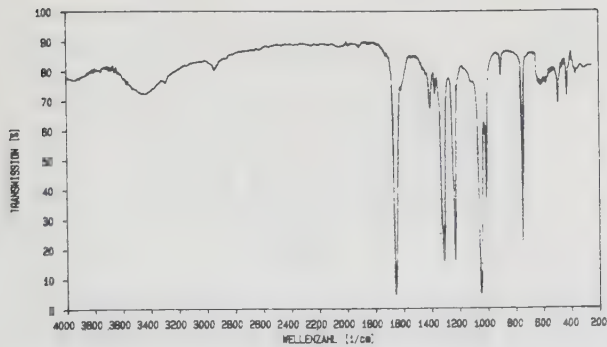
#### A.3.1. $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]$ , KBr-Preßling. (B).



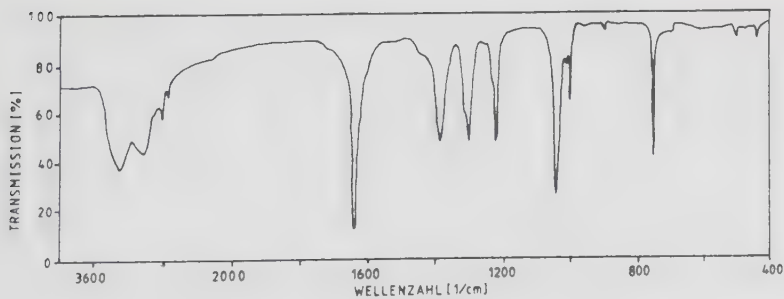
#### A.3.2. $\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]$ , KBr-Preßling. (B).



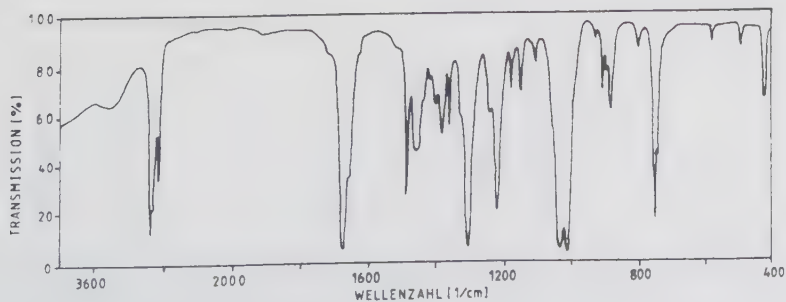
#### A.3.3. $\text{Rb}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]$ , KBr-Preßling. (B).



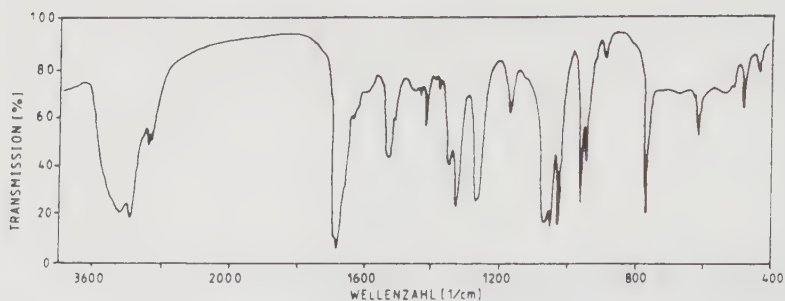
A.3.4.  $\text{Cs}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]$ . KBr-Preßling. (B).



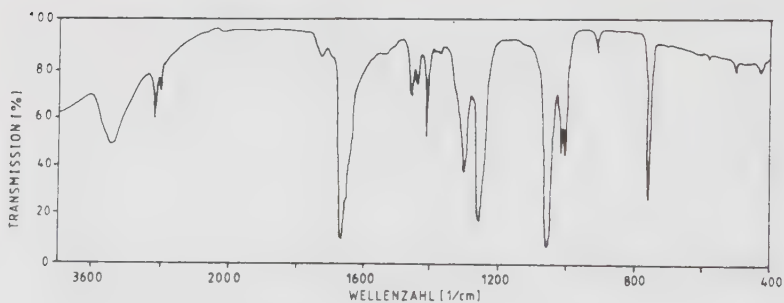
A.3.5.  $\text{NH}_4[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]$ . KBr-Preßling. (J).



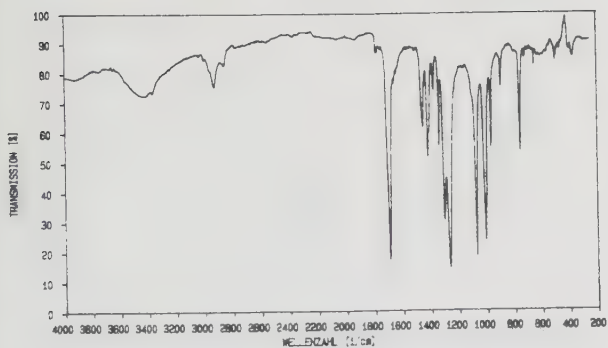
A.3.6.  $[\text{N}(\text{n}-\text{C}_4\text{H}_9)_4][\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]$ . KBr-Preßling. (J).



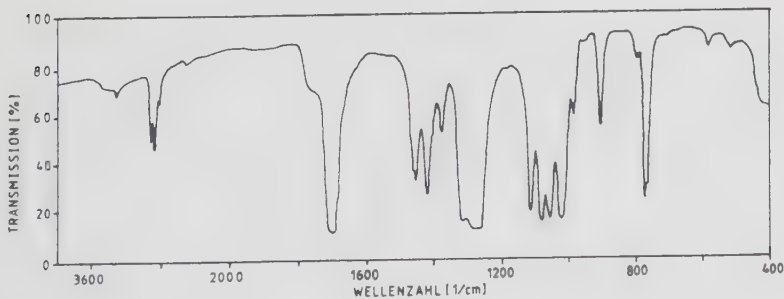
A.3.7.  $\text{Ba}[\text{S}_2\text{C}(\text{NH}_3)\text{CO-H}]_2 \cdot 2\text{DMF}$ . KBr-Preßling. (J).



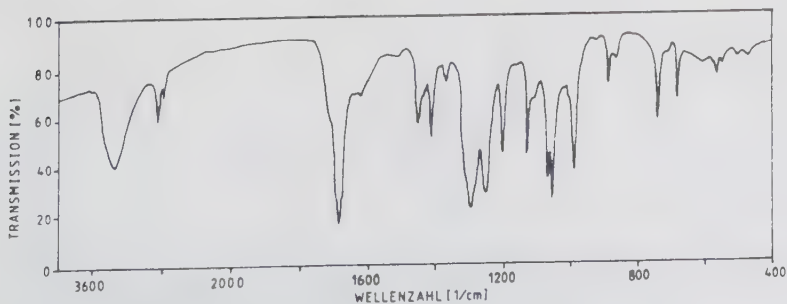
A.3.8.  $\text{Tl}[\text{S}_2\text{C}(\text{NH}_3)\text{CO-H}]$ . KBr-Preßling. (J).



A.3.9.  $\text{H-CO-NCH}_3\text{-CS-SCH}_3$ . KBr-Preßling. (B).



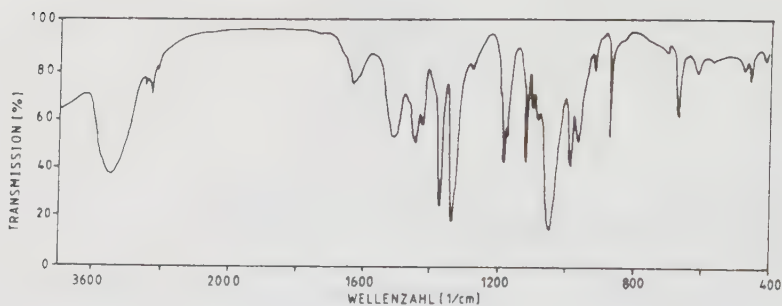
A.3.10.  $\text{H-CO-NCH}_3\text{-CS-SC}_2\text{H}_5$ . kapillar. (J).



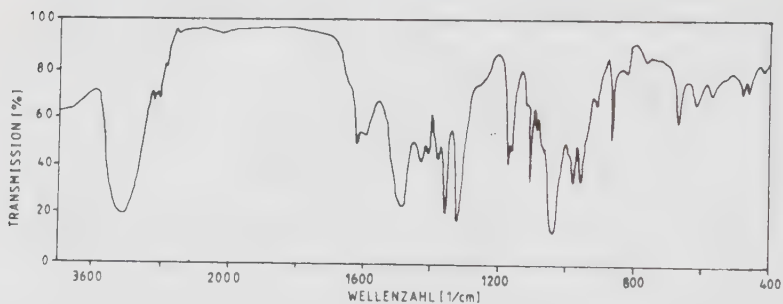
A.3.11. N,N'-Diethyl-N,N'-dimethylthiuramdisulfid.  
KBr-Preßling. (J).

**A.4. N-Methyl-N-thioformyldithiocarbamate**

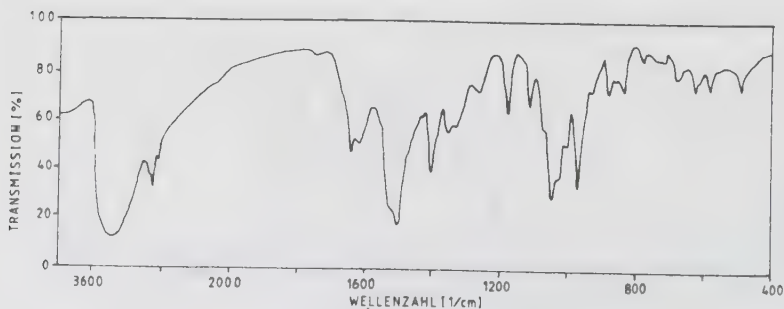
---



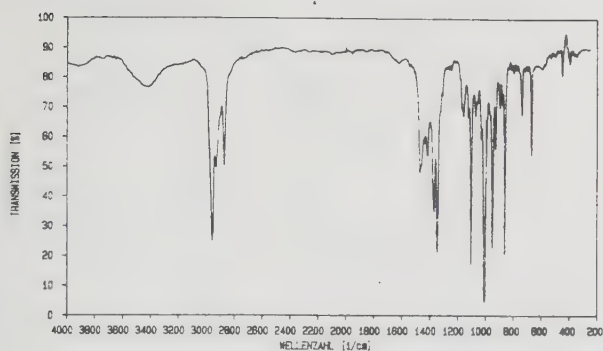
**A.4.1.  $\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CS}-\text{H}]$  , KBr-Preßling. (J).**



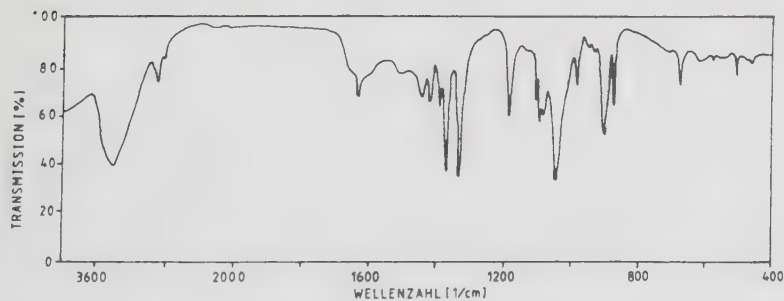
**A.4.2.  $\text{Rb}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CS}-\text{H}]$ . KBr-Preßling. (J).**



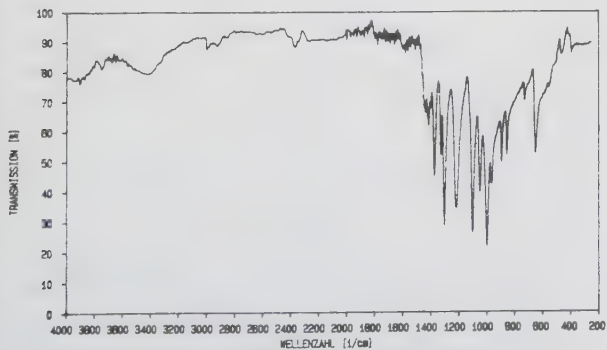
**A.4.3.  $\text{Cs}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CS}-\text{H}]$ . KBr-Preßling. (J).**



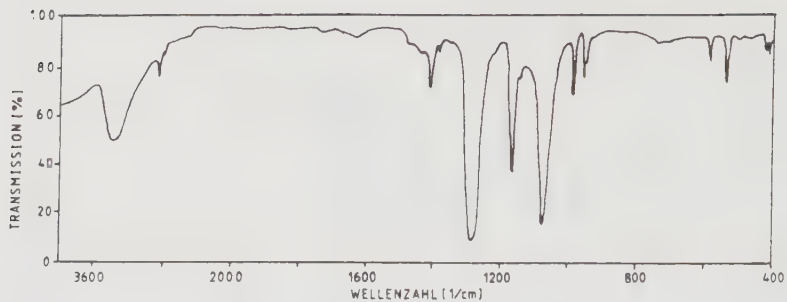
A.4.4.  $[N(n-C_4H_9)_4][S_2C-NCH_3-CS-H]$ . KBr-Preßling. (B).



A.4.5.  $Ti[S_2C-NCH_3-CS-H]$ . KBr-Preßling. (J).



A.4.6.  $H-CS-NCH_3-CS-SCH_3$ . KBr-Preßling. (B).

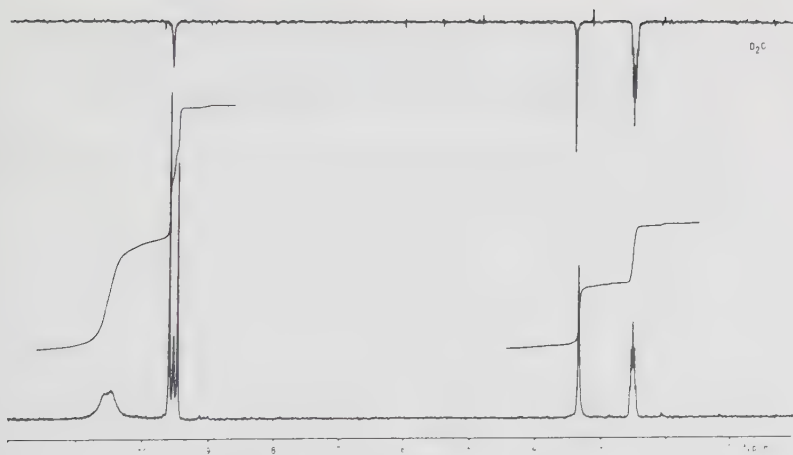


A.4.7. 1,2,4-Dithiazol-3,5-dithion. KBr-Preßling. (B).

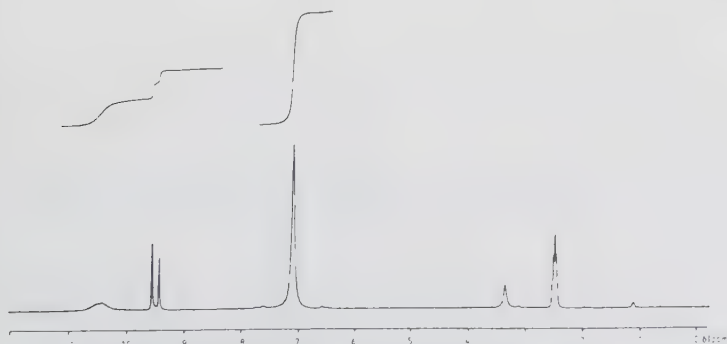
## B. NMR-Spektren

### B.1. N-Formyldithiocarbamate

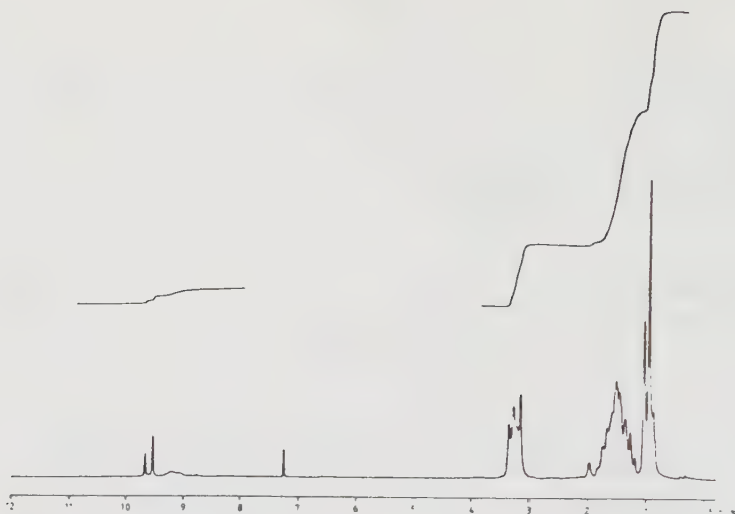
#### B.1.1. $^1\text{H}$ -NMR-Spektren



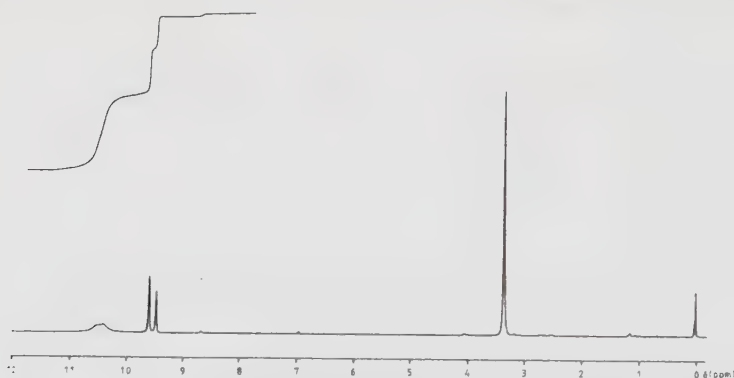
B.1.1.1.  $\text{K[S}_2\text{C-NH-CO-H]}$ . Lösungsmittel:  $\text{DMSO-d}_6$ .



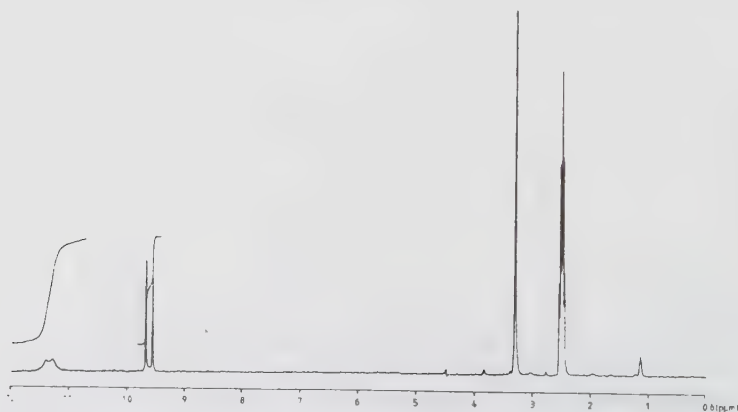
B.1.1.2.  $\text{NH}_4[\text{S}_2\text{C-NH-CO-H}]$ . Lösungsmittel:  $\text{DMSO-d}_6$ .



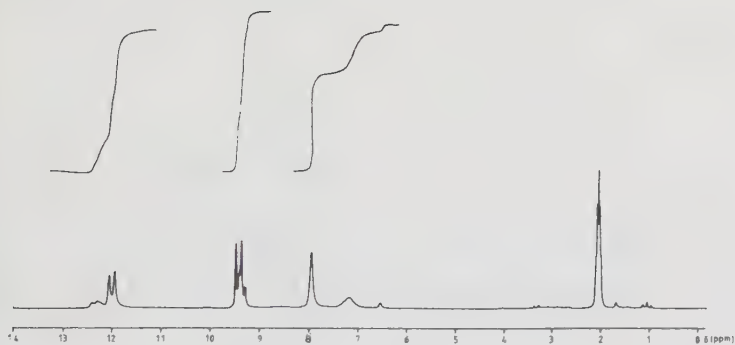
B.1.1.3.  $[N(n-C_4H_9)_4][S_2C-NH-CO-H]$ . Lösungsmittel:  $CDCl_3$ .



B.1.1.4.  $Ba[S_2C-NH-CO-H]_2 \cdot 2H_2O$ . Lösungsmittel:  $DMSO-d_6$ .



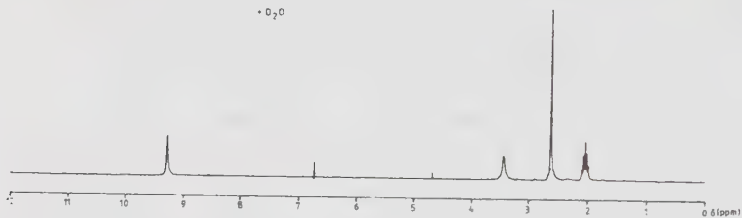
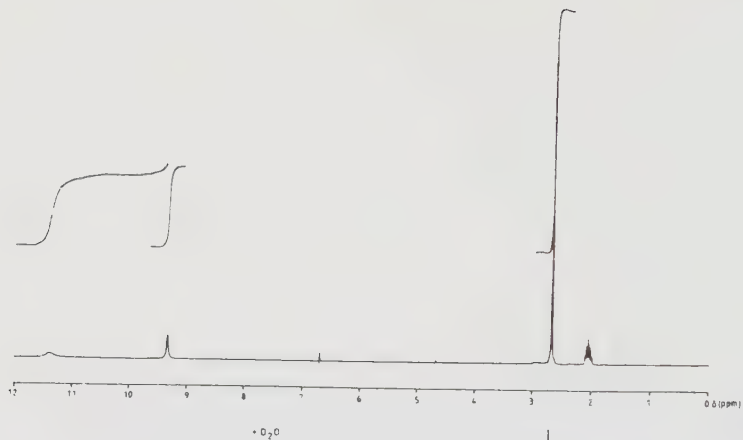
B.1.1.5.  $Tl[S_2C-NH-CO-H]$ . Lösungsmittel:  $DMSO-d_6$ .



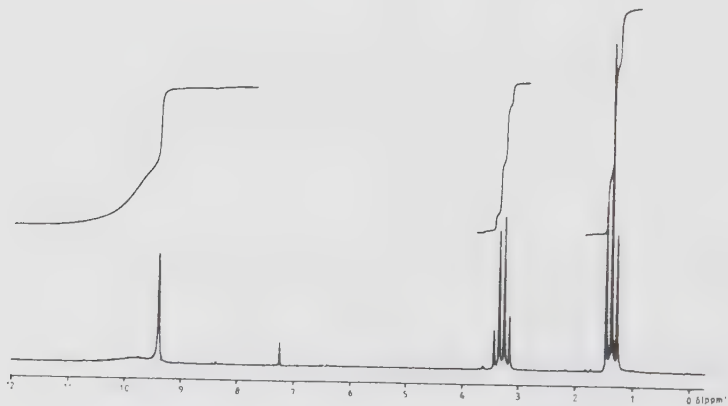
B.1.1.6.  $\text{H-CO-NH-CS-SH}$ . Lösungsmittel:  $\text{Aceton-d}_6$ .  $T = 200 \text{ K}$ .



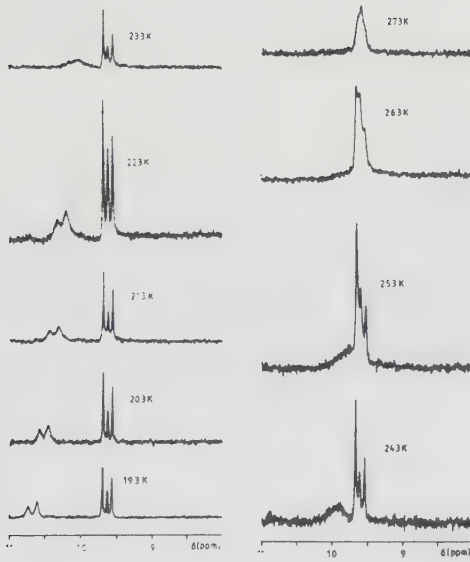
B.1.1.7.  $\text{H-CO-NH-CS-SH}$ . Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .  $T = 273 \text{ K}$ .



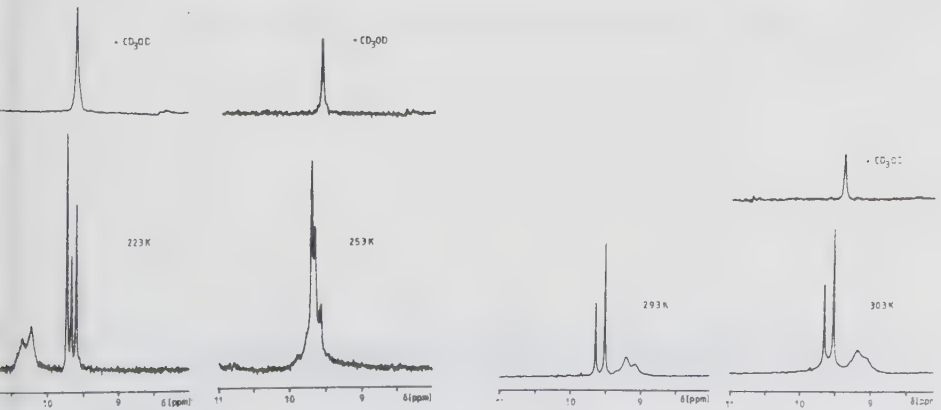
B.1.1.8.  $\text{H-CO-NH-CS-SCH}_3$ . Lösungsmittel: Aceton- $\text{d}_6$ .



B.1.1.9.  $\text{H-CO-NH-CS-SC}_2\text{H}_5$ . Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .



B.1.1.10.  $\text{K[S}_2\text{C-NH-CO-H]}$ . Lösungsmittel: Aceton- $\text{d}_6$ .

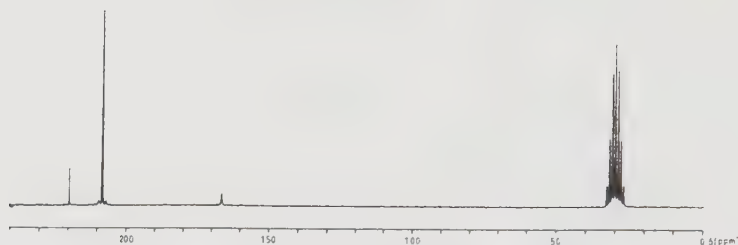


$[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)]\text{K[S}_2\text{C-NH-CO-H]}$

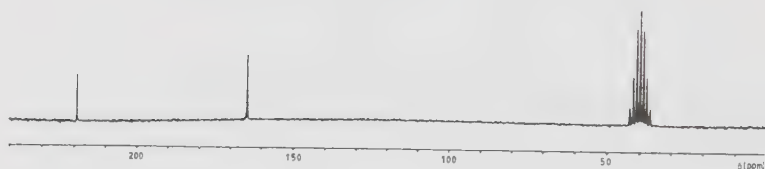
B.1.1.11. Aceton- $\text{d}_6$

B.1.1.12.  $\text{CDCl}_3$

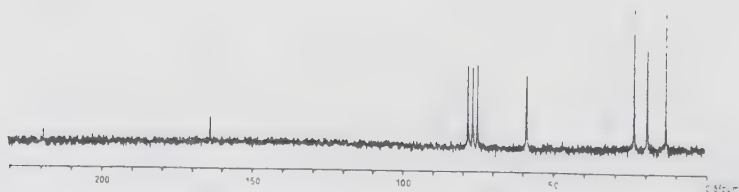
# B.1.2. $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren



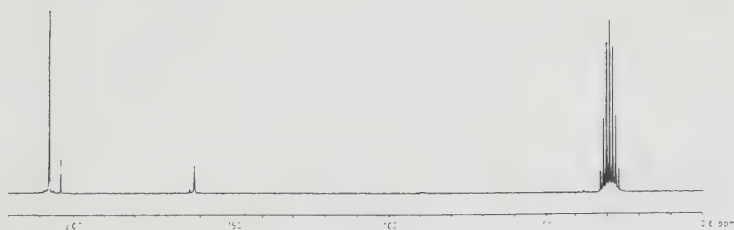
B.1.2.1.  $\text{Na}[\text{S}_2\text{C-NH-CO-H}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Lösungsmittel: Aceton- $\text{d}_6$ .



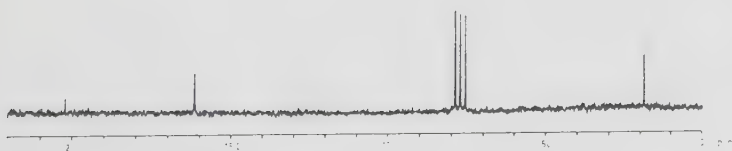
B.1.2.2.  $\text{K}[\text{S}_2\text{C-NH-CO-H}]$ . Lösungsmittel: DMSO- $\text{d}_6$ .



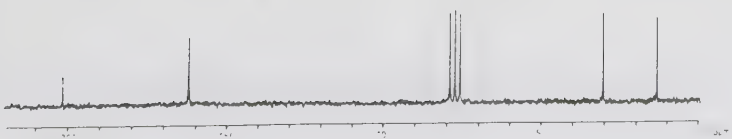
B.1.2.3.  $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4][\text{S}_2\text{C-NH-CO-H}]$ . Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .



B.1.2.4.  $\text{H-CO-NH-CS-SH}$ . Lösungsmittel:  $\text{Aceton-d}_6$ .  $T = 200 \text{ K}$ .



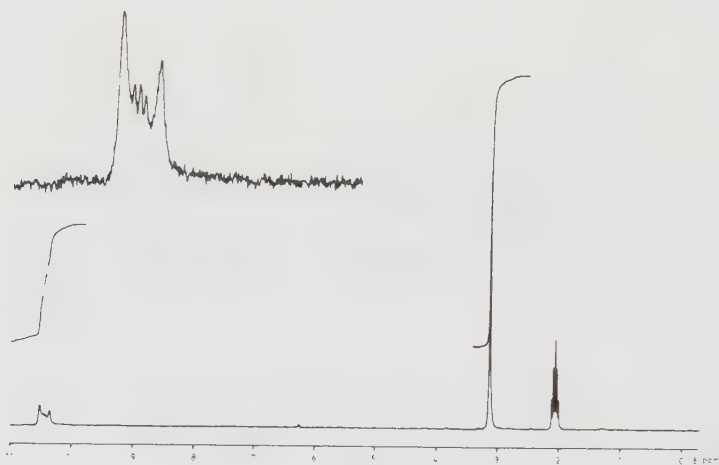
B.1.2.5.  $\text{H-CO-NH-CS-SCH}_3$ . Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .



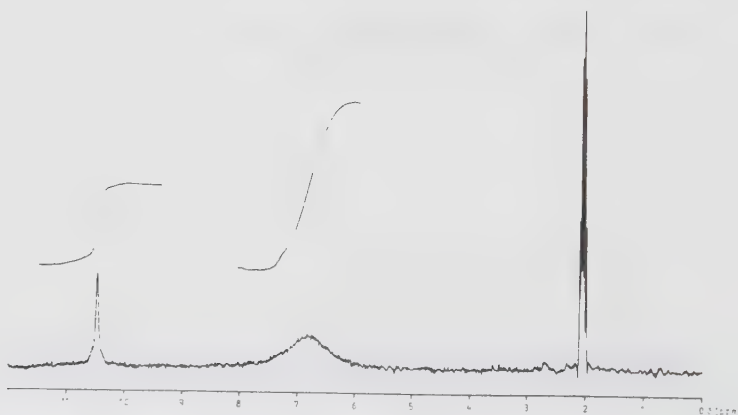
B.1.2.6.  $\text{H-CO-NH-CS-SC}_2\text{H}_5$ . Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .

## B.2. N-Thioformyldithiocarbamate

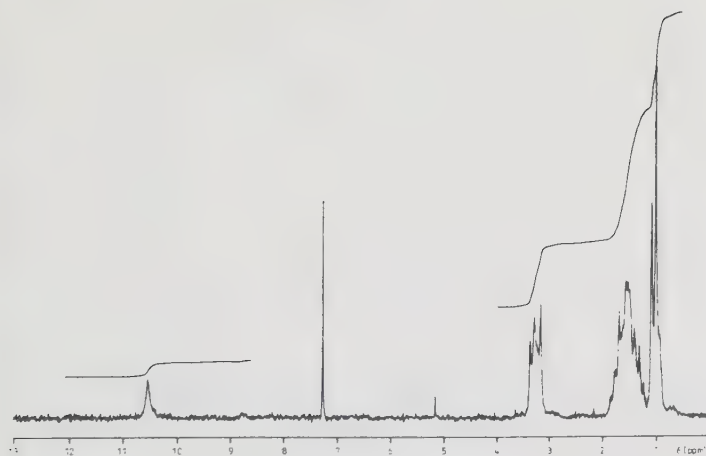
### B.2.1. $^1\text{H}$ -NMR-Spektren



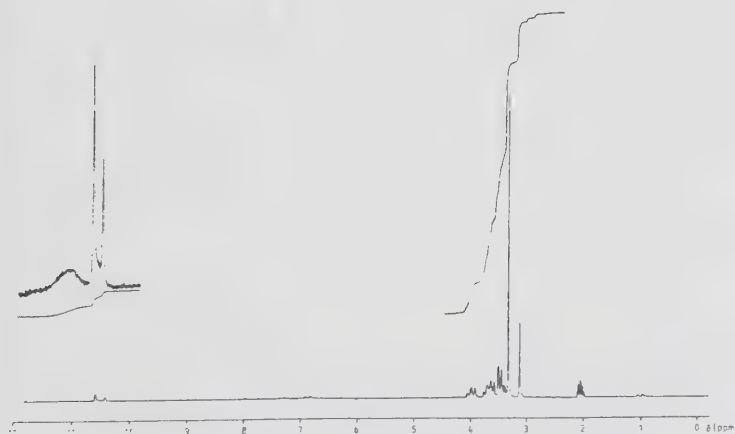
B.2.1.1.  $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CS}-\text{H}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Lösungsmittel: Aceton- $\text{d}_6$ .



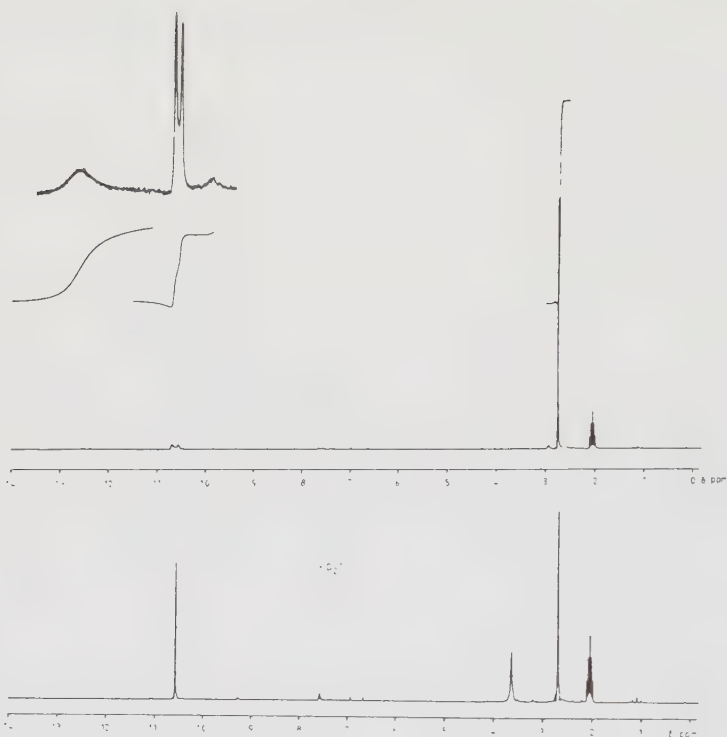
B.2.1.2.  $\text{NH}_4[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CS}-\text{H}]$ . Lösungsmittel: Aceton- $\text{d}_6$ .



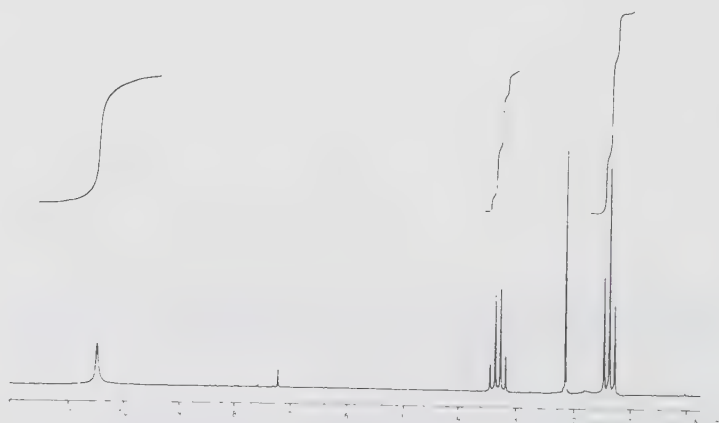
B.2.1.3.  $[N(n-C_6H_5)_4][S_2C-NH-CS-H]$ . Lösungsmittel:  $CDCl_3$ .



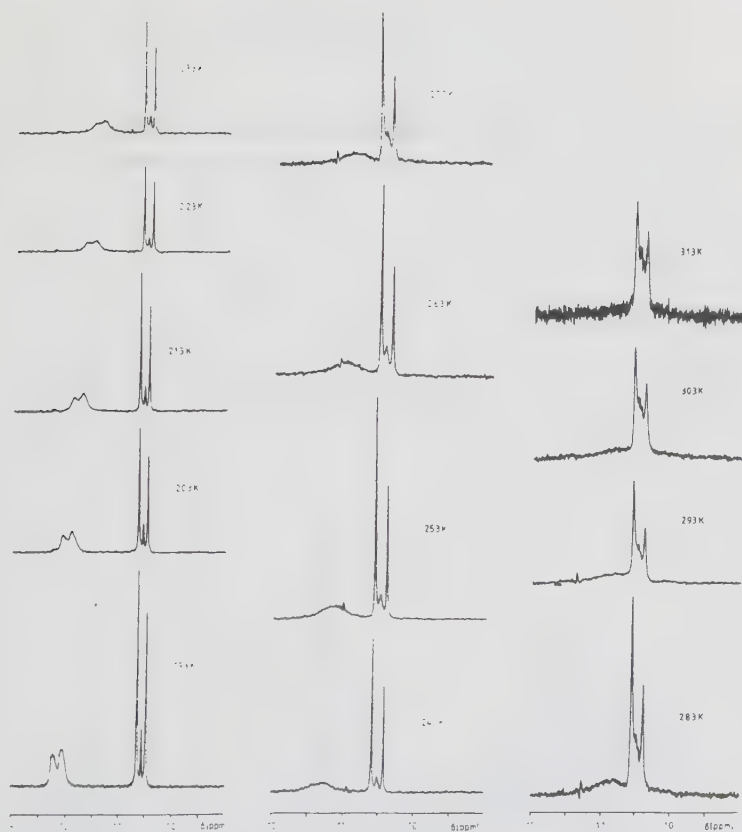
B.2.1.4.  $Ba[S_2C-NH-CS-H]_2 \cdot 3CH_3OCH_2CH_2OH$ . Lösungsmittel:  $Aceton-d_6$ .



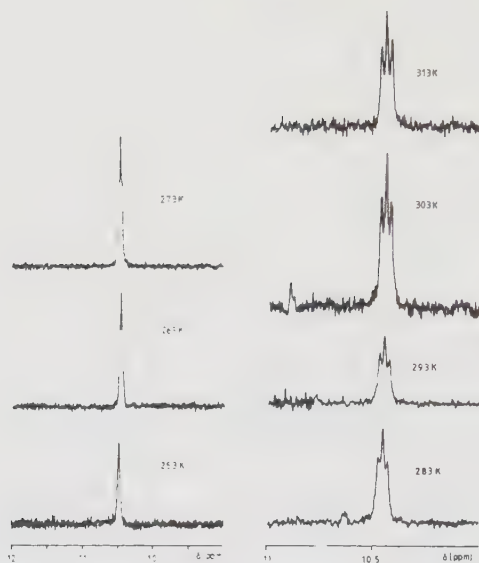
B.2.1.5.  $\text{H-CS-NH-CS-SCH}_3$ . Lösungsmittel:  $\text{Aceton-d}_6$ .



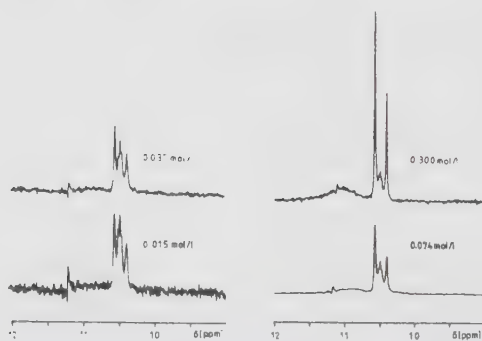
B.2.1.6.  $\text{H-CS-NH-CS-SC}_2\text{H}_5$ . Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .



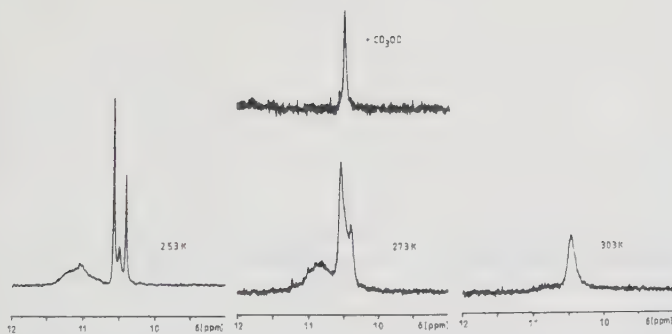
B.2.1.7.  $\text{Cs}[\text{S}_2\text{C-NH-CS-H}]$ . Lösungsmittel: Aceton- $\text{d}_6$ .  
Temperaturabhängigkeit.



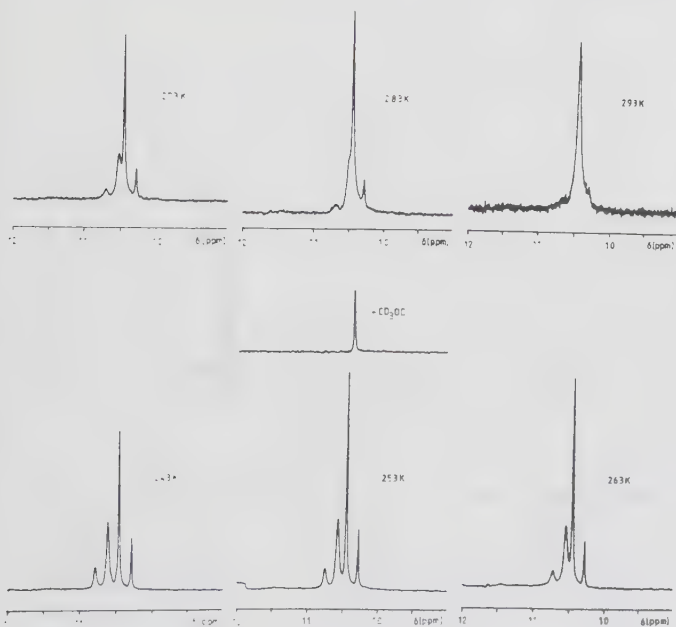
B.2.1.8.  $\text{Cs}[\text{S}_2\text{C-NH-CS-H}]$ . Lösungsmittel: Aceton- $\text{d}_6$ . H-D-Austausch mit  $\text{D}_2\text{O}$ . Temperaturabhängigkeit.



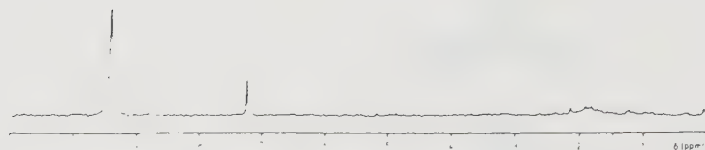
B.2.1.9.  $\text{Cs}[\text{S}_2\text{C-NH-CS-H}]$ . Lösungsmittel: Aceton- $\text{d}_6$ . Konzentrationsabhängigkeit.



B.2.1.10.  $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4][\text{S}_2\text{C-NH-CS-H}]$ . Lösungsmittel:  $\text{Aceton-d}_6$ .  
Temperaturabhängigkeit.



B.2.1.11.  $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4][\text{S}_2\text{C-NH-CS-H}]$ . Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .  
Temperaturabhängigkeit.

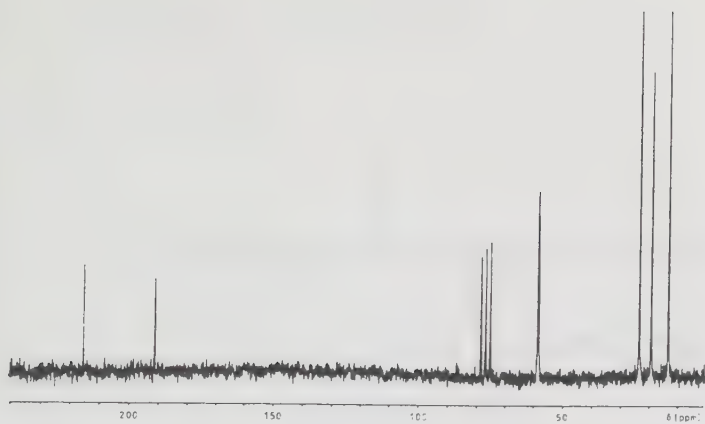


B.2.1.12. 1,2,4-Dithiazol-3-thion. Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .

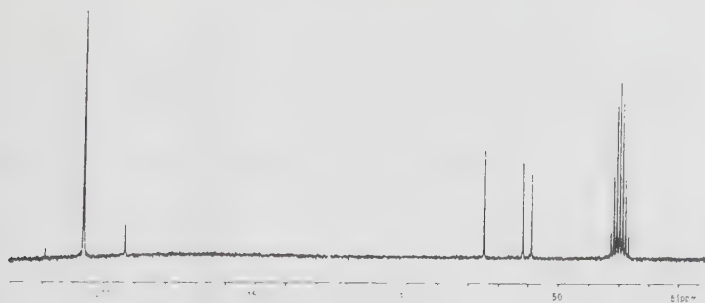
### B.2.2. $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren



B.2.2.1.  $\text{Na}[\text{S}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CS}-\text{H}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Lösungsmittel:  $\text{Aceton-d}_6$ .



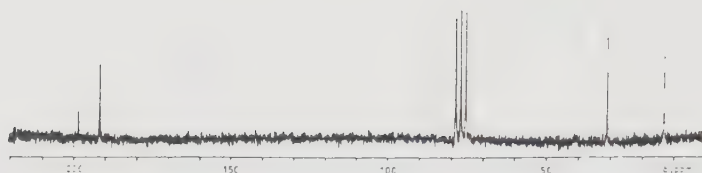
B.2.2.2.  $[N(n-C_4H_9)_4][S_2C-NH-CS-H]$ . Lösungsmittel:  $CDCl_3$ .



B.2.2.3.  $Ba[S_2C-NH-CS-H]_2 \cdot 3CH_3OCH_2CH_2OH$ . Lösungsmittel:  $Aceton-d_6$ .



B.2.2.4.  $H-CS-NH-CS-SCH_3$ . Lösungsmittel:  $Aceton-d_6$ .



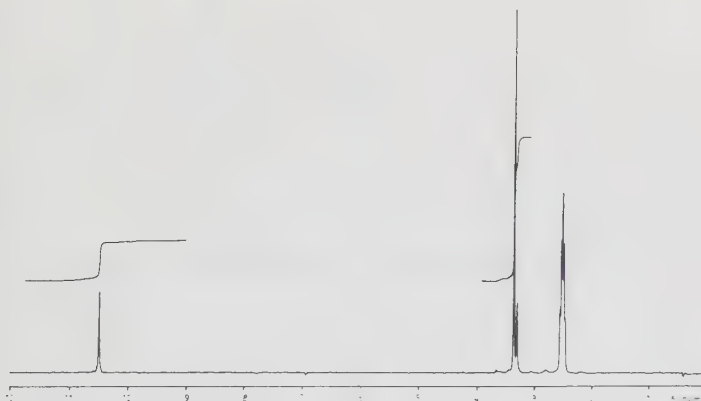
B.2.2.5.  $\text{H-CS-NH-CS-SC}_2\text{H}_5$ . Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .



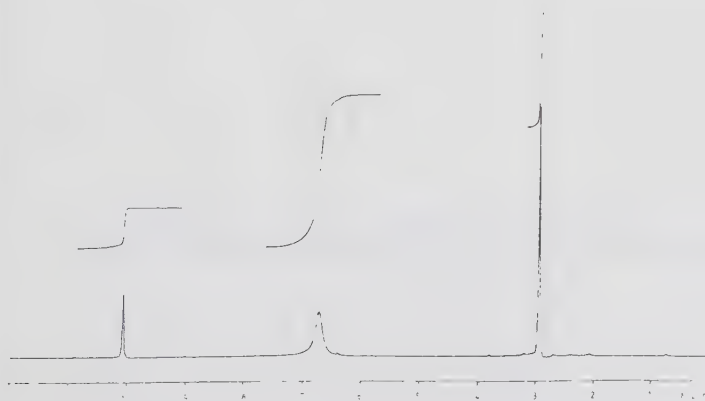
B.2.2.6. 1.2.4-Dithiazol-3-thion. Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .

### B.3. N-Formyl-N-methyldithiocarbamate

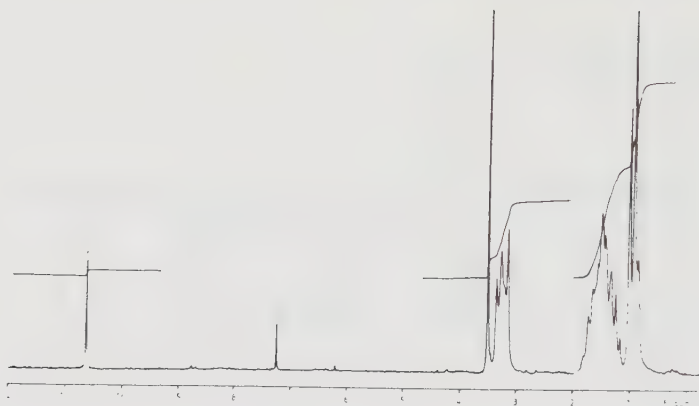
#### B.3.1. $^1\text{H}$ -NMR-Spektren



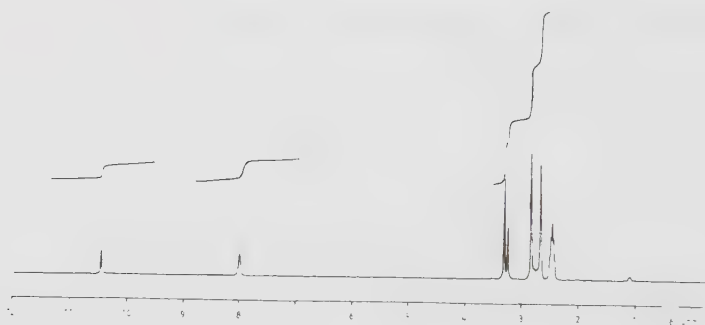
B.3.1.1.  $\text{K[S}_2\text{C(NCH}_3\text{)CO-H]}$ . Lösungsmittel:  $\text{DMSO-d}_6$ .



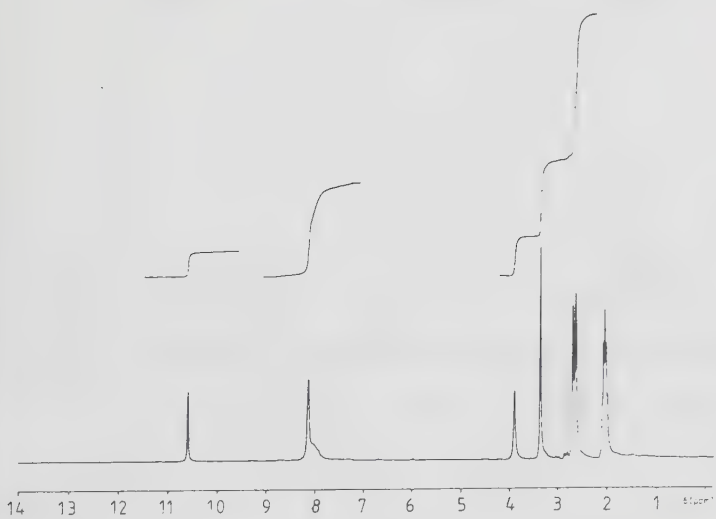
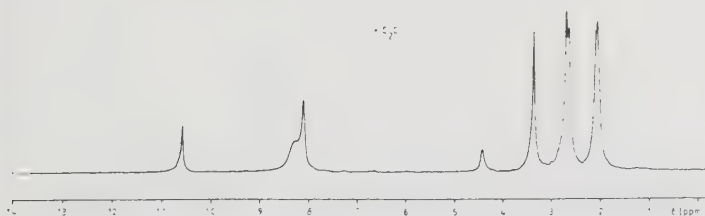
B.3.1.2.  $\text{NH}_4[\text{S}_2\text{C(NCH}_3\text{)CO-H}]$ . Lösungsmittel:  $\text{DMSO-d}_6$ .



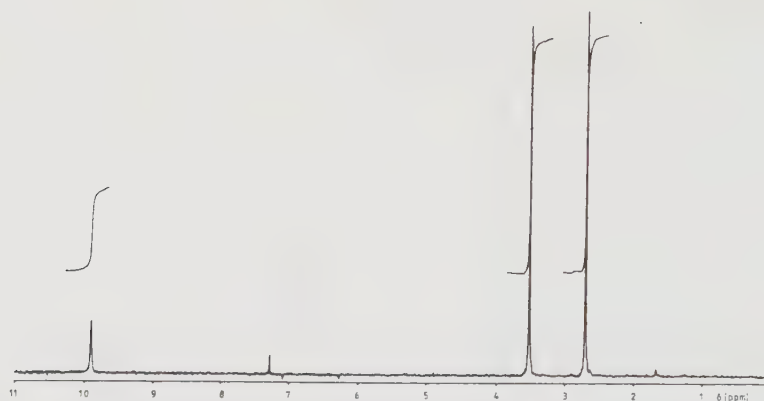
B.3.1.3.  $[N(n-C_4H_9)_4][S_2C-NCH_3-CO-H]$ . Lösungsmittel:  $CDCl_3$ .



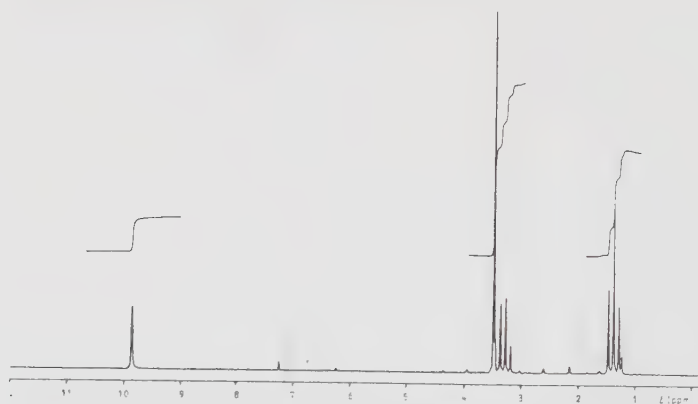
B.3.1.4.  $Ba[S_2C-NCH_3-CO-H] \cdot 2DMF$ . Lösungsmittel:  $DMSO-d_6$ .



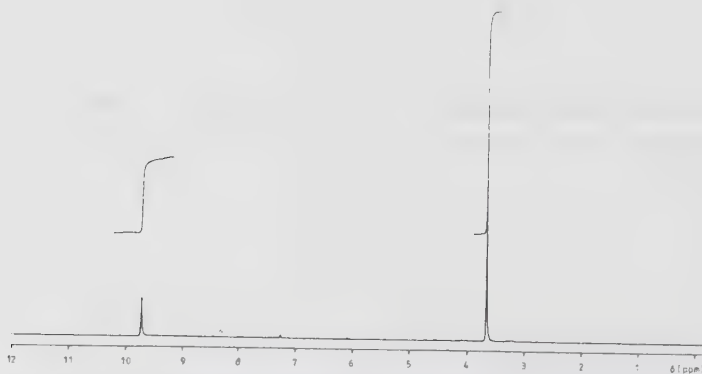
**B.3.1.5.**  $\text{H-CO-NCH}_3\text{-CS-SH}$ . Lösungsmittel:  $\text{Aceton-d}_6$ .  $T = 200 \text{ K}$ .  
H-D-Austausch mit  $\text{D}_2\text{O}$ .



B.3.1.6.  $\text{H-CO-NCH}_3\text{-CS-SCH}_3$ . Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .

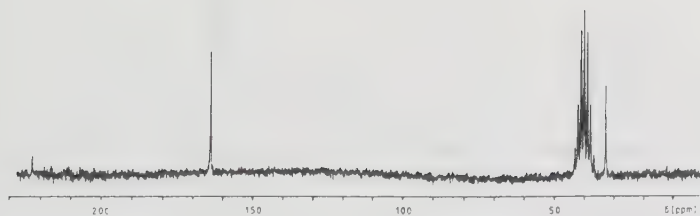


B.3.1.7.  $\text{H-CO-NCH}_3\text{-CS-SC}_2\text{H}_5$ . Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .

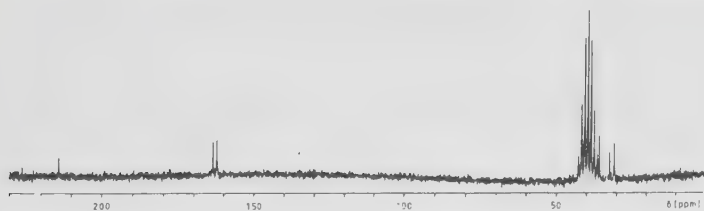


B.3.1.8.  $\text{N,N'-Diethyl-N,N'-dimethylthiuramdisulfid}$ . Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .

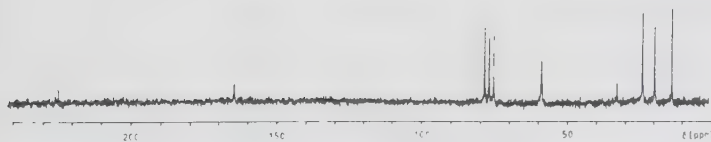
### B.3.2. $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren



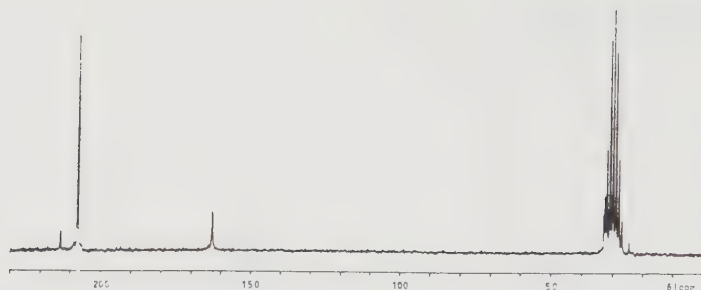
B.3.2.1.  $\text{Rb}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]$ , Lösungsmittel:  $\text{DMSO}-d_6$ .



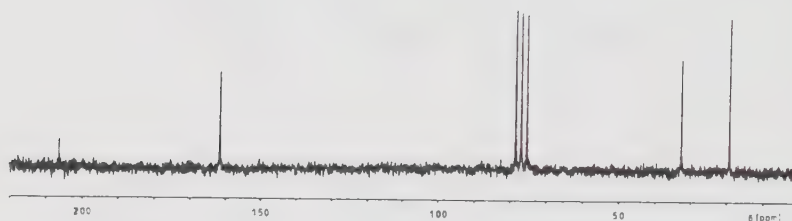
B.3.2.2.  $\text{Ba}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]_2 \cdot 2\text{DMF}$ , Lösungsmittel:  $\text{DMSO}-d_6$ .



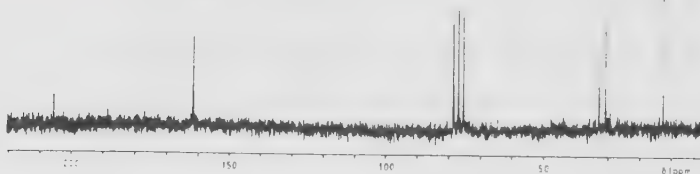
B.3.2.3.  $[\text{N}(\text{n}-\text{C}_4\text{H}_9)_4][\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CO}-\text{H}]$ , Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .



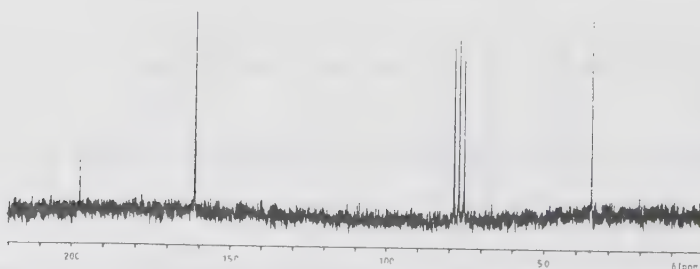
B.3.2.4.  $\text{H-CO-NCH}_3\text{-CS-SH}$ . Lösungsmittel: Aceton- $\text{d}_6$ .  $T = 200 \text{ K}$ .



B.3.2.5.  $\text{H-CO-NH-CS-SCH}_3$ . Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .



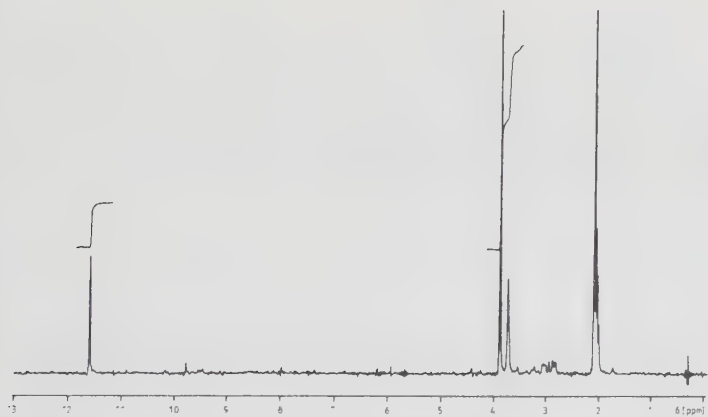
B.3.2.6.  $\text{H-CO-NH-CS-SC}_2\text{H}_5$ . Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .



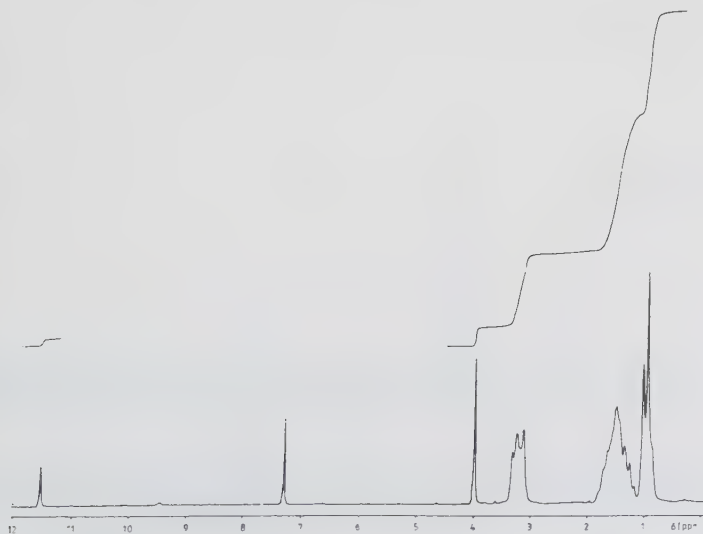
B.3.2.7.  $\text{N,N'-Di-formyl-N,N'-dimethylthiuramdisulfid}$ . Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .

## B.4. N-Methyl-N-thioformyldithiocarbamate

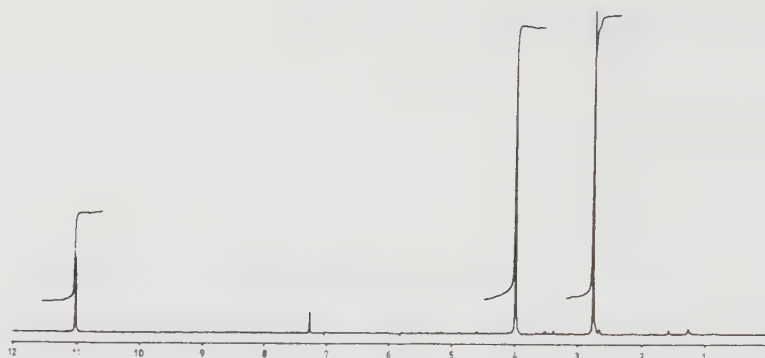
### B.4.1. $^1\text{H}$ -NMR-Spektren



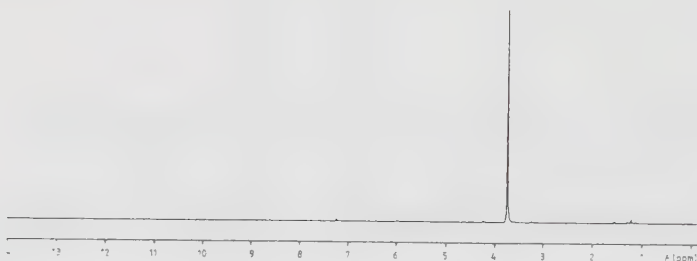
B.4.1.1.  $\text{Cs}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CS}-\text{H}]$ . Lösungsmittel: Aceton- $\text{d}_6$ .  $T = 200 \text{ K}$ .



B.4.1.2.  $[\text{N}(\text{n}-\text{C}_4\text{H}_9)_4][\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CS}-\text{H}]$ . Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .



B.4.1.3.  $\text{H-CS-NCH}_3\text{-CS-SCH}_3$ . Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .

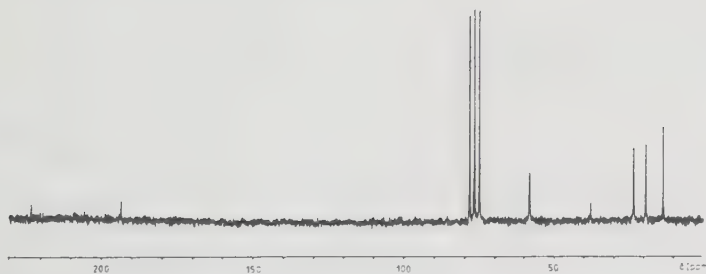


B.4.1.4. N-Methyl-1,2,4-dithiazol-3,5-dithion. Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .

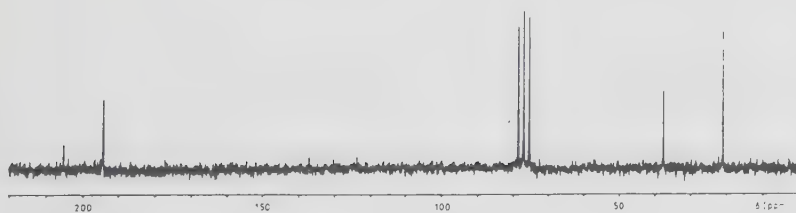
#### B.4.2. $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren



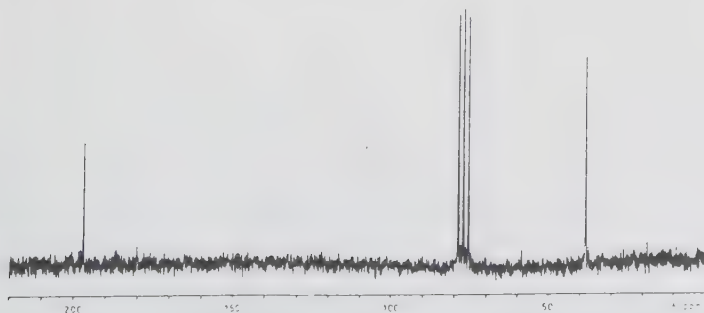
B.4.2.1.  $\text{Cs[S}_2\text{C-NCH}_3\text{-CS-H]}$ . Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ .



B.4.2.2.  $[N(n-C_4H_9)_4]S_2C-NCH_3-CS-HJ$ . Lösungsmittel:  $CDCl_3$ .



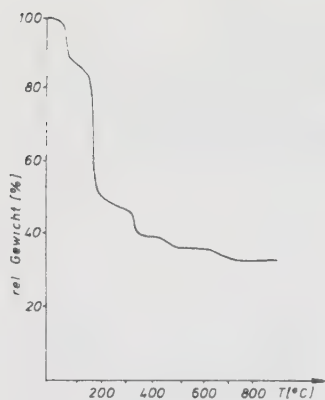
B.4.2.3.  $H-CS-NCH_3-CS-SCH_3$ . Lösungsmittel:  $CDCl_3$ .



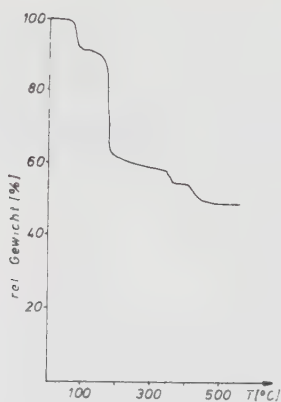
B.4.2.4. N-Methyl-1,2,4-dithiazol-3,5-dithion. Lösungsmittel:  $CDCl_3$ .

## C. Thermogramme

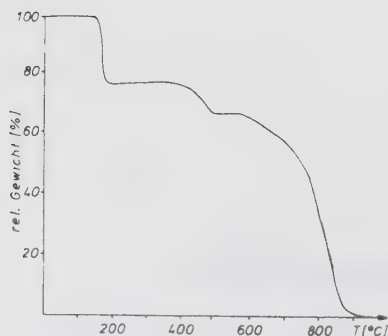
### C.1. N-Formyldithiocarbamate



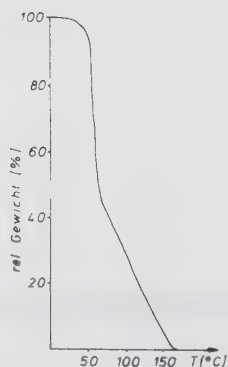
C.1.1. Na[S<sub>2</sub>C-NH-CO-H]·H<sub>2</sub>O



C.1.2. Ba[S<sub>2</sub>C-NH-CO-H]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O

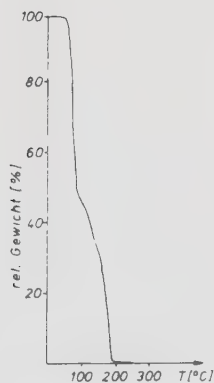
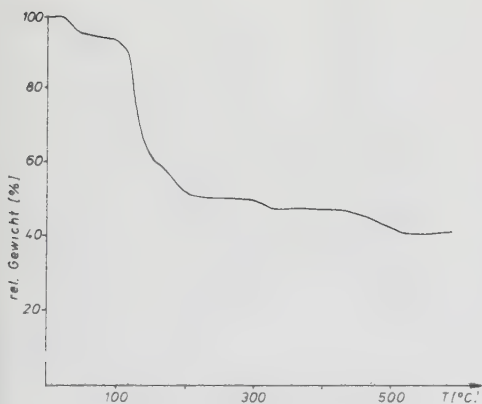


C.1.3. Tl[S<sub>2</sub>C-NH-CO-H]



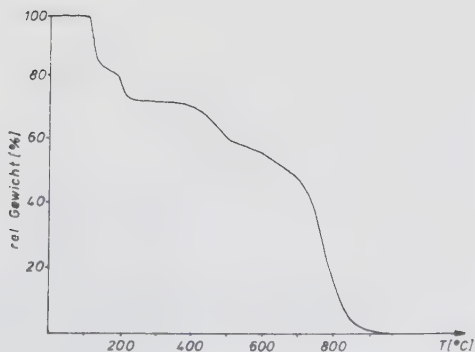
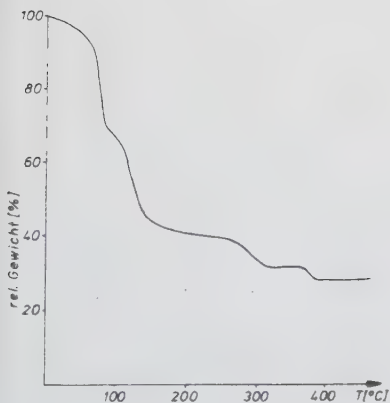
C.1.4. H-CO-NH-CS-SH

## C.2. N-Thioformyldithiocarbamate



### C.2.1. Na[S<sub>2</sub>C-NH-CS-H]·0.5H<sub>2</sub>O

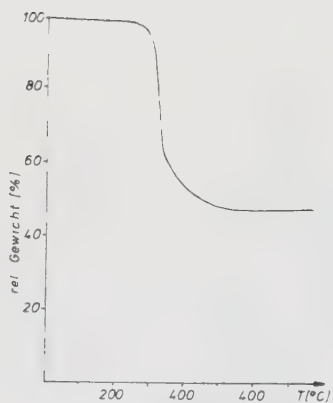
### C.2.2. NH<sub>4</sub>[S<sub>2</sub>C-NH-CS-H]



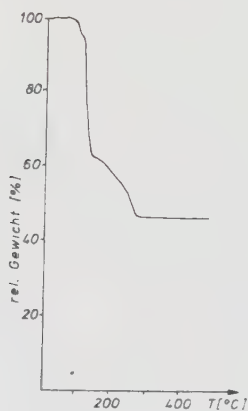
### C.2.3. Ba[S<sub>2</sub>C-NH-CS-H]<sub>2</sub>· 3CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH

### C.2.4. TI[S<sub>2</sub>C-NH-CS-H]

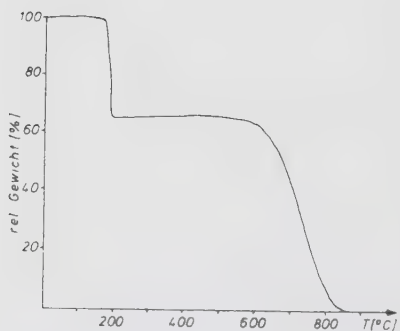
### C.3. N-Formyl-N-methyldithiocarbamate



C.3.1.  $\text{K[S}_2\text{C-NCH}_3\text{-CO-H]}$

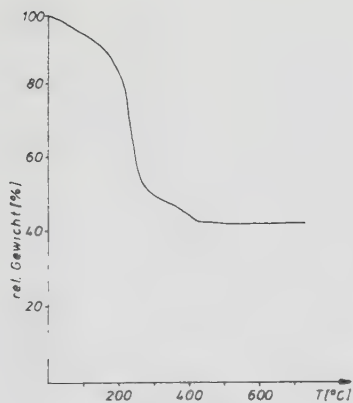


C.3.2.  $\text{Ba[S}_2\text{C-NCH}_3\text{-CO-H]}_2 \cdot 2\text{DMF}$

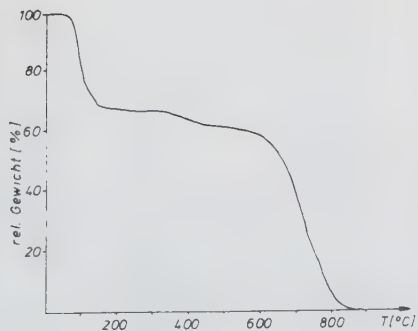


C.3.3.  $\text{Tl[S}_2\text{C-NCH}_3\text{-CO-H]}$

#### C.4. N-Methyl-N-thioformylidithiocarbamate

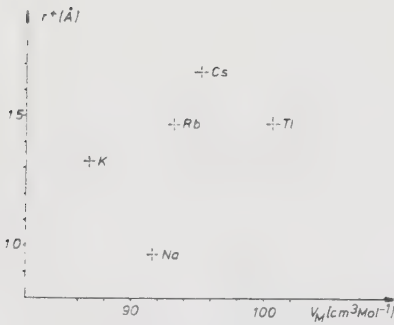


##### C.4.1. $\text{K}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CS}-\text{H}]$

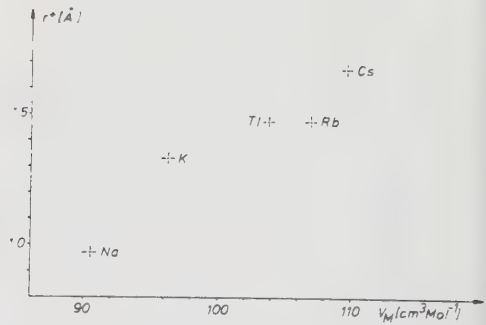


##### C.4.2. $\text{Ti}[\text{S}_2\text{C}-\text{NCH}_3-\text{CS}-\text{H}]$

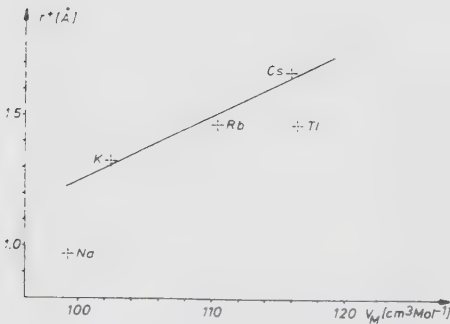
# D. Strukturchemische Volumenregel



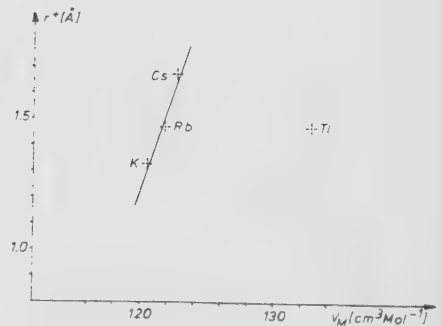
D.1.  $M[S_2C-NH-CO-H]$



D.2.  $M[S_2C-NH-CS-H]$



D.3.  $M[S_2C-NCH_3-CO-H]$



D.4.  $M[S_2C-NCH_3-CS-H]$

M = Alkalimetall und Thallium.

# E. Fo/Fc - Tabellen

## E.1. Kalium-N-formyldithiocarbamat

| OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR E KFOIC CC |   |     |    |    |    |    |     |     |     | UEBERSTRUKTUR |    |     |    |    |    |    |     |     |     | PAGE 1 |    |     |    |    |   |   |   |    |    |
|----------------------------------------------------------|---|-----|----|----|----|----|-----|-----|-----|---------------|----|-----|----|----|----|----|-----|-----|-----|--------|----|-----|----|----|---|---|---|----|----|
| H                                                        | K | L   | FO | FC | H  | K  | L   | FO  | FC  | H             | K  | L   | FO | FC | H  | K  | L   | FO  | FC  | H      | K  | L   | FO | FC | H | K | L | FO | FC |
| 2                                                        | 0 | -18 | 32 | 31 | 7  | 7  | -16 | 13  | 15  | 9             | 5  | -14 | 19 | 19 | 3  | 7  | -13 | 33  | 32  | 5      | 7  | -12 | 18 | 18 |   |   |   |    |    |
| 6                                                        | 0 | -18 | 52 | 48 | 2  | 8  | -16 | 15  | 15  | 10            | 4  | -14 | 23 | 23 | 7  | 7  | -13 | 43  | 40  | 7      | 7  | -12 | 12 | 12 |   |   |   |    |    |
| 7                                                        | 1 | -18 | 13 | 13 | 4  | 3  | -16 | 26  | 25  | 3             | 5  | -14 | 17 | 19 | 2  | 8  | -13 | 15  | 13  | 9      | 7  | -12 | 20 | 20 |   |   |   |    |    |
| 2                                                        | 2 | -18 | 16 | 15 | 5  | 1  | -15 | 13  | 12  | 5             | 5  | -14 | 14 | 13 | 4  | 8  | -13 | 26  | 24  | 2      | 8  | -12 | 65 | 64 |   |   |   |    |    |
| 4                                                        | 2 | -18 | 22 | 21 | 9  | 1  | -15 | 25  | 24  | 7             | 5  | -14 | 15 | 15 | 6  | 8  | -13 | 26  | 25  | 4      | 8  | -12 | 29 | 27 |   |   |   |    |    |
| 6                                                        | 2 | -18 | 12 | 12 | 4  | 2  | -15 | 47  | 47  | 9             | 5  | -14 | 29 | 28 | 1  | 9  | -13 | 14  | 14  | 6      | 8  | -12 | 51 | 51 |   |   |   |    |    |
| 5                                                        | 3 | -18 | 10 | 10 | 6  | 2  | -15 | 16  | 18  | 8             | 6  | -14 | 40 | 39 | 3  | 9  | -13 | 29  | 28  | 8      | 8  | -12 | 25 | 26 |   |   |   |    |    |
| 1                                                        | 1 | -17 | 12 | 12 | 8  | 2  | -15 | 32  | 34  | 10            | 6  | -14 | 13 | 15 | 7  | 9  | -13 | 27  | 28  | 10     | 8  | -12 | 9  | 11 |   |   |   |    |    |
| 1                                                        | 1 | -17 | 11 | 11 | 11 | 1  | -15 | 11  | 11  | 3             | 7  | -14 | 24 | 24 | 9  | 9  | -13 | 9   | 8   | 3      | 9  | -12 | 8  | 9  |   |   |   |    |    |
| 5                                                        | 1 | -17 | 14 | 13 | 1  | 3  | -15 | 16  | 16  | 7             | 7  | -14 | 18 | 17 | 2  | 10 | -13 | 10  | 9   | 5      | 9  | -12 | 53 | 53 |   |   |   |    |    |
| 7                                                        | 1 | -17 | 17 | 17 | 3  | 3  | -15 | 11  | 11  | 9             | 7  | -14 | 13 | 15 | 6  | 10 | -13 | 13  | 13  | 7      | 9  | -12 | 28 | 27 |   |   |   |    |    |
| 2                                                        | 1 | -17 | 12 | 13 | 5  | 3  | -15 | 16  | 17  | 2             | 8  | -14 | 55 | 53 | 8  | 10 | -13 | 10  | 12  | 2      | 10 | -12 | 32 | 31 |   |   |   |    |    |
| 4                                                        | 2 | -17 | 14 | 15 | 7  | 3  | -15 | 11  | 13  | 4             | 6  | -14 | 26 | 27 | 1  | 11 | -13 | 15  | 13  | 4      | 10 | -12 | 13 | 14 |   |   |   |    |    |
| 8                                                        | 2 | -17 | 15 | 15 | 7  | 3  | -15 | 11  | 13  | 6             | 8  | -14 | 23 | 22 | 3  | 11 | -13 | 32  | 30  | 6      | 10 | -12 | 21 | 19 |   |   |   |    |    |
| 6                                                        | 2 | -17 | 11 | 9  | 2  | 4  | -15 | 38  | 36  | 8             | 8  | -14 | 13 | 9  | 7  | 11 | -13 | 8   | 7   | 1      | 11 | -12 | 12 | 12 |   |   |   |    |    |
| 1                                                        | 3 | -17 | 14 | 13 | 4  | 4  | -15 | 17  | 15  | 10            | 8  | -14 | 5  | 8  | 2  | 12 | -13 | 46  | 43  | 3      | 11 | -12 | 15 | 16 |   |   |   |    |    |
| 3                                                        | 3 | -17 | 15 | 16 | 6  | 4  | -15 | 8   | 5   | 1             | 9  | -14 | 34 | 35 | 4  | 12 | -13 | 40  | 41  | 5      | 11 | -12 | 23 | 23 |   |   |   |    |    |
| 7                                                        | 3 | -17 | 14 | 14 | 8  | 4  | -15 | 27  | 28  | 3             | 9  | -14 | 25 | 23 | 2  | 0  | -12 | 126 | 126 | 7      | 11 | -12 | 18 | 18 |   |   |   |    |    |
| 2                                                        | 4 | -17 | 16 | 16 | 7  | 5  | -15 | 11  | 9   | 5             | 9  | -14 | 18 | 18 | 4  | 0  | -12 | 8   | 8   | 9      | 11 | -12 | 34 | 34 |   |   |   |    |    |
| 4                                                        | 4 | -17 | 36 | 35 | 7  | 5  | -15 | 27  | 26  | 7             | 9  | -14 | 12 | 11 | 6  | 12 | -12 | 10  | 12  | 9      | 12 | -12 | 9  | 12 |   |   |   |    |    |
| 6                                                        | 4 | -17 | 21 | 21 | 7  | 5  | -15 | 20  | 21  | 2             | 10 | -14 | 13 | 13 | 8  | 0  | -12 | 9   | 11  | 6      | 12 | -12 | 13 | 13 |   |   |   |    |    |
| 8                                                        | 4 | -17 | 28 | 31 | 7  | 5  | -15 | 10  | 11  | 4             | 10 | -14 | 12 | 13 | 10 | 0  | -12 | 20  | 19  | 1      | 1  | -11 | 25 | 25 |   |   |   |    |    |
| 7                                                        | 5 | -17 | 18 | 18 | 4  | 6  | -15 | 47  | 49  | 6             | 10 | -14 | 53 | 56 | 1  | 1  | -12 | 21  | 21  | 3      | 1  | -11 | 7  | 9  |   |   |   |    |    |
| 6                                                        | 6 | -17 | 21 | 21 | 6  | 6  | -15 | 11  | 9   | 3             | 11 | -14 | 17 | 17 | 3  | 1  | -12 | 15  | 15  | 5      | 1  | -11 | 7  | 6  |   |   |   |    |    |
| 2                                                        | 0 | -16 | 9  | 10 | 8  | 6  | -15 | 26  | 27  | 1             | 1  | -13 | 29 | 29 | 5  | 1  | -12 | 33  | 33  | 7      | 1  | -11 | 23 | 24 |   |   |   |    |    |
| 4                                                        | 0 | -16 | 11 | 12 | 7  | 7  | -15 | 17  | 17  | 3             | 1  | -13 | 16 | 17 | 9  | 1  | -12 | 33  | 33  | 9      | 1  | -11 | 42 | 44 |   |   |   |    |    |
| 6                                                        | 0 | -16 | 12 | 11 | 5  | 7  | -15 | 17  | 16  | 5             | 1  | -13 | 31 | 31 | 2  | 2  | -12 | 54  | 52  | 2      | 2  | -11 | 43 | 43 |   |   |   |    |    |
| 10                                                       | 0 | -16 | 29 | 23 | 3  | 7  | -15 | 17  | 17  | 7             | 1  | -13 | 34 | 35 | 4  | 2  | -12 | 14  | 15  | 4      | 2  | -11 | 47 | 47 |   |   |   |    |    |
| 3                                                        | 1 | -16 | 8  | 10 | 9  | 7  | -15 | 11  | 11  | 9             | 1  | -13 | 23 | 23 | 6  | 2  | -12 | 41  | 41  | 6      | 2  | -11 | 21 | 22 |   |   |   |    |    |
| 5                                                        | 1 | -16 | 15 | 16 | 10 | 7  | -15 | 11  | 11  | 8             | 2  | -13 | 31 | 31 | 3  | 2  | -12 | 31  | 31  | 8      | 2  | -11 | 41 | 42 |   |   |   |    |    |
| 7                                                        | 1 | -16 | 6  | 7  | 5  | 6  | -15 | 2   | 3   | 8             | 2  | -13 | 55 | 54 | 10 | 2  | -12 | 31  | 31  | 10     | 2  | -11 | 41 | 42 |   |   |   |    |    |
| 4                                                        | 1 | -16 | 17 | 17 | 6  | 6  | -15 | 23  | 23  | 5             | 2  | -13 | 20 | 19 | 1  | 3  | -12 | 20  | 20  | 1      | 3  | -11 | 21 | 21 |   |   |   |    |    |
| 6                                                        | 1 | -16 | 20 | 21 | 7  | 6  | -15 | 21  | 21  | 5             | 2  | -13 | 25 | 26 | 5  | 3  | -12 | 20  | 20  | 5      | 3  | -11 | 14 | 15 |   |   |   |    |    |
| 8                                                        | 1 | -16 | 22 | 11 | 7  | 6  | -15 | 22  | 21  | 7             | 3  | -13 | 30 | 30 | 5  | 3  | -12 | 33  | 33  | 5      | 3  | -11 | 10 | 9  |   |   |   |    |    |
| 6                                                        | 1 | -16 | 23 | 21 | 7  | 6  | -15 | 103 | 100 | 9             | 3  | -13 | 13 | 13 | 7  | 3  | -12 | 31  | 30  | 7      | 3  | -11 | 34 | 35 |   |   |   |    |    |
| 8                                                        | 1 | -16 | 16 | 17 | 6  | 6  | -15 | 43  | 44  | 2             | 4  | -13 | 65 | 63 | 9  | 3  | -12 | 10  | 9   | 9      | 3  | -11 | 21 | 22 |   |   |   |    |    |
| 2                                                        | 1 | -16 | 16 | 16 | 7  | 7  | -15 | 21  | 21  | 4             | 4  | -13 | 80 | 80 | 9  | 4  | -12 | 59  | 58  | 6      | 4  | -11 | 21 | 21 |   |   |   |    |    |
| 3                                                        | 1 | -16 | 16 | 16 | 10 | 10 | -15 | 41  | 41  | 6             | 4  | -13 | 26 | 27 | 4  | 4  | -12 | 30  | 30  | 4      | 4  | -11 | 90 | 89 |   |   |   |    |    |
| 7                                                        | 1 | -16 | 11 | 13 | 3  | 7  | -14 | 12  | 12  | 6             | 4  | -13 | 34 | 34 | 6  | 4  | -12 | 15  | 15  | 6      | 4  | -11 | 38 | 40 |   |   |   |    |    |
| 9                                                        | 1 | -16 | 18 | 18 | 4  | 7  | -14 | 64  | 64  | 1             | 4  | -12 | 17 | 17 | 2  | 4  | -12 | 17  | 17  | 4      | 4  | -11 | 54 | 54 |   |   |   |    |    |
| 3                                                        | 5 | -16 | 12 | 11 | 9  | 1  | -14 | 13  | 15  | 1             | 5  | -13 | 22 | 24 | 3  | 5  | -12 | 24  | 21  | 1      | 5  | -11 | 16 | 18 |   |   |   |    |    |
| 5                                                        | 5 | -16 | 7  | 8  | 2  | 2  | -14 | 20  | 20  | 3             | 5  | -13 | 25 | 26 | 5  | 5  | -12 | 9   | 8   | 3      | 5  | -11 | 39 | 40 |   |   |   |    |    |
| 7                                                        | 5 | -16 | 18 | 18 | 6  | 2  | -14 | 64  | 64  | 7             | 5  | -13 | 16 | 16 | 7  | 5  | -12 | 17  | 18  | 5      | 5  | -11 | 26 | 27 |   |   |   |    |    |
| 2                                                        | 6 | -16 | 8  | 9  | 6  | 2  | -14 | 10  | 9   | 4             | 6  | -13 | 12 | 12 | 3  | 5  | -12 | 16  | 15  | 7      | 5  | -11 | 24 | 25 |   |   |   |    |    |
| 6                                                        | 6 | -16 | 14 | 15 | 1  | 2  | -14 | 58  | 56  | 6             | 0  | -13 | 9  | 12 | 2  | 6  | -12 | 16  | 18  | 9      | 5  | -11 | 13 | 14 |   |   |   |    |    |
| 1                                                        | 1 | -16 | 12 | 12 | 1  | 3  | -14 | 9   | 9   | 5             | 6  | -13 | 55 | 54 | 6  | 6  | -12 | 17  | 16  | 2      | 6  | -11 | 44 | 42 |   |   |   |    |    |
| 3                                                        | 1 | -16 | 11 | 11 | 1  | 3  | -14 | 15  | 15  | 1             | 3  | -14 | 18 | 18 | 8  | 6  | -12 | 9   | 8   | 8      | 6  | -11 | 44 | 43 |   |   |   |    |    |
| 5                                                        | 2 | -16 | 14 | 14 | 2  | 2  | -14 | 26  | 25  | 1             | 7  | -13 | 11 | 10 | 1  | 7  | -12 | 11  | 11  | 6      | 6  | -11 | 26 | 26 |   |   |   |    |    |

| OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR E KFOIC CC |    |     |    |    |    |    |     |    |    | UEBERSTRUKTUR |    |     |     |     |    |    |    |     |     | PAGE 2 |    |    |    |    |   |   |   |    |    |
|----------------------------------------------------------|----|-----|----|----|----|----|-----|----|----|---------------|----|-----|-----|-----|----|----|----|-----|-----|--------|----|----|----|----|---|---|---|----|----|
| H                                                        | K  | L   | FO | FC | H  | K  | L   | FO | FC | H             | K  | L   | FO  | FC  | H  | K  | L  | FO  | FC  | H      | K  | L  | FO | FC | H | K | L | FO | FC |
| 2                                                        | 5  | -16 | 11 | 11 | 3  | 2  | -14 | 24 | 23 | 10            | 4  | -9  | 58  | 59  | 5  | 13 | -9 | 18  | 16  | 2      | 10 | -8 | 15 | 16 |   |   |   |    |    |
| 4                                                        | 5  | -16 | 47 | 47 | 5  | 5  | -9  | 10 | 11 | 1             | 3  | -9  | 20  | 23  | 7  | 13 | -9 | 19  | 18  | 6      | 10 | -8 | 49 | 49 |   |   |   |    |    |
| 6                                                        | 5  | -16 | 12 | 12 | 5  | 5  | -9  | 36 | 29 | 2             | 14 | -9  | 11  | 12  | 8  | 10 | -8 | 11  | 12  | 8      | 10 | -8 | 15 | 12 |   |   |   |    |    |
| 7                                                        | 5  | -16 | 17 | 17 | 4  | 1  | -13 | 23 | 24 | 5             | 2  | -9  | 66  | 67  | 4  | 14 | -9 | 24  | 26  | 1      | 11 | -8 | 24 | 22 |   |   |   |    |    |
| 9                                                        | 5  | -16 | 18 | 21 | 2  | 6  | -10 | 24 | 22 | 7             | 3  | -9  | 13  | 13  | 6  | 14 | -9 | 44  | 42  | 3      | 11 | -8 | 10 | 6  |   |   |   |    |    |
| 9                                                        | 1  | -16 | 24 | 22 | 4  | 6  | -10 | 36 | 35 | 9             | 3  | -9  | 39  | 39  | 2  | 0  | -8 | 313 | 324 | 5      | 11 | -8 | 59 | 56 |   |   |   |    |    |
| 9                                                        | 1  | -16 | 64 | 64 | 2  | 6  | -10 | 22 | 23 | 2             | 4  | -9  | 131 | 136 | 4  | 0  | -8 | 103 | 102 | 7      | 11 | -8 | 13 | 14 |   |   |   |    |    |
| 4                                                        | 5  | -16 | 35 | 35 | 6  | 6  | -10 | 51 | 50 | 4             | 4  | -9  | 126 | 129 | 6  | 0  | -8 | 50  | 49  | 9      | 11 | -8 | 25 | 25 |   |   |   |    |    |
| 5                                                        | 5  | -16 | 12 | 12 | 6  | 6  | -10 | 43 | 43 | 6             | 4  | -9  | 114 | 116 | 8  | 0  | -8 | 87  | 82  | 2      | 12 | -8 | 18 | 18 |   |   |   |    |    |
| 7                                                        | 5  | -16 | 25 | 25 | 1  | 7  | -10 | 12 | 11 | 4             | 0  | -8  | 23  | 25  | 10 | 0  | -8 | 15  | 15  | 4      | 12 | -8 | 11 | 11 |   |   |   |    |    |
| 7                                                        | 5  | -16 | 12 | 12 | 3  | 7  | -10 | 30 | 24 | 1             | 5  | -9  | 15  | 17  | 1  | 1  | -8 | 37  | 39  | 9      | 11 | -8 | 19 | 18 |   |   |   |    |    |
| 7                                                        | 5  | -16 | 12 | 12 | 3  | 7  | -10 | 30 | 24 | 1             | 5  | -9  | 15  | 17  | 1  | 1  | -8 | 37  | 39  | 9      | 11 | -8 | 19 | 18 |   |   |   |    |    |
| 9                                                        | 1  | -16 | 21 | 21 | 2  | 6  | -10 | 17 | 15 | 3             | 5  | -9  | 19  | 19  | 5  | 1  | -8 | 17  | 17  | 7      | 13 | -8 | 24 | 27 |   |   |   |    |    |
| 9                                                        | 1  | -16 | 61 | 61 | 2  | 6  | -10 | 40 | 45 | 5             | 5  | -9  | 43  | 46  | 7  | 1  | -8 | 51  | 52  | 7      | 13 | -8 | 17 | 16 |   |   |   |    |    |
| 6                                                        | 5  | -16 | 27 | 27 | 4  | 5  | -9  | 55 | 59 | 7             | 5  | -9  | 33  | 38  | 7  | 2  | -8 | 50  | 53  | 9      | 11 | -8 | 30 | 32 |   |   |   |    |    |
| 7                                                        | 5  | -16 | 26 | 26 | 4  | 5  | -9  | 17 | 19 | 8             | 18 | -8  | 116 | 118 | 2  | 2  | -8 | 108 | 108 | 4      | 14 | -8 | 20 | 22 |   |   |   |    |    |
| 7                                                        | 5  | -16 | 25 | 25 | 2  | 6  | -10 | 17 | 16 | 2             | 6  | -9  | 25  | 27  | 4  | 2  | -8 | 90  | 90  | 1      | 15 | -8 | 20 | 22 |   |   |   |    |    |
| 9                                                        | 1  | -16 | 25 | 25 | 1  | 6  | -10 | 17 | 15 | 4             | 6  | -9  | 117 | 116 | 6  | 2  | -8 | 152 | 157 | 1      | 1  | -8 | 19 | 19 |   |   |   |    |    |
| 9                                                        | 1  | -16 | 65 | 65 | 1  | 6  | -10 | 27 | 27 | 3             | 6  | -9  | 34  | 34  | 8  | 10 | -8 | 32  | 32  | 3      | 15 | -8 | 20 | 22 |   |   |   |    |    |
| 8                                                        | 12 | -11 | 18 | 19 | 7  | 6  | -10 | 42 | 39 | 14            | 6  | -9  | 59  | 60  | 1  | 3  | -8 | 52  | 53  | 7      | 1  | -7 | 49 | 50 |   |   |   |    |    |
| 5                                                        | 13 | -11 | 16 | 17 | 6  | 7  | -10 | 21 | 22 | 12            | 5  | -9  | 32  | 32  | 9  | 13 | -8 | 12  | 12  | 9      | 1  | -7 | 49 | 50 |   |   |   |    |    |
| 2                                                        | 15 | -11 | 16 | 20 | 6  | 7  | -10 | 19 | 39 | 3             | 7  | -9  | 50  | 50  | 5  | 3  | -8 | 68  | 68  | 2      | 2  | -7 | 73 | 75 |   |   |   |    |    |
| 2                                                        | 15 | -11 | 58 | 58 | 4  | 10 | -10 | 15 | 16 | 5             | 7  | -9  | 24  | 25  | 7  | 3  | -8 | 55  | 55  | 4      | 2  | -7 | 43 | 46 |   |   |   |    |    |
| 4                                                        | 2  | -16 | 79 | 81 | 6  | 1  | -13 | 58 | 58 | 7             | 7  | -9  | 49  | 48  | 4  | 3  | -8 | 42  | 44  | 5      | 10 | -7 | 49 | 52 |   |   |   |    |    |
| 4                                                        | 2  | -16 | 34 | 34 | 3  | 3  | -9  | 34 | 35 | 3             | 5  | -8  | 35  | 35  | 5  | 7  | -8 | 55  | 57  | 5      | 10 | -7 | 49 | 52 |   |   |   |    |    |
| 6                                                        | 5  | -16 | 24 | 24 | 7  | 1  | -11 | 46 | 47 | 4             | 5  | -9  | 13  | 14  | 8  | 4  | -8 | 18  | 17  | 1      | 3  | -7 | 31 | 33 |   |   |   |    |    |
| 10                                                       | 1  | -16 | 45 | 45 | 5  | 1  | -11 | 32 | 36 | 6             | 6  | -9  | 20  | 20  | 10 | 4  | -8 | 15  | 15  | 3      | 3  | -7 | 34 | 36 |   |   |   |    |    |
| 1                                                        | 1  | -16 | 15 | 15 | 5  | 1  | -11 | 26 | 27 | 10            | 6  | -9  | 32  | 32  | 9  | 8  | -8 | 28  | 28  | 2      | 4  | -7 | 29 | 30 |   |   |   |    |    |
| 1                                                        | 1  | -16 | 17 | 17 | 11 | 1  | -10 | 28 | 28 | 3             | 9  | -9  | 25  | 26  | 3  | 5  | -8 | 14  | 14  | 7      | 3  | -7 | 66 | 67 |   |   |   |    |    |
| 5                                                        | 1  | -16 | 6  | 6  | 5  | 2  | -10 | 12 | 11 | 5             | 0  | -9  | 14  | 12  | 5  | 5  | -8 | 40  | 42  | 4      | 5  | -7 | 35 | 35 |   |   |   |    |    |
| 7                                                        | 1  | -16 | 51 | 54 | 4  | 2  | -10 | 12 | 13 | 7             | 6  | -9  | 34  | 33  | 7  | 5  | -8 | 20  | 22  | 4      | 5  | -7 | 35 | 35 |   |   |   |    |    |
| 7                                                        | 1  | -16 | 26 | 26 | 9  | 2  | -9  | 26 | 26 | 9             | 2  | -9  | 26  | 26  | 9  | 2  | -9 | 26  | 26  | 2      | 4  | -7 | 29 | 30 |   |   |   |    |    |
| 2                                                        | 2  | -16 | 75 | 75 | 6  | 1  | -11 | 14 | 14 | 1             | 2  | -10 | 12  | 13  | 6  | 0  | -8 | 55  | 55  | 4      | 6  | -7 | 37 | 35 |   |   |   |    |    |
| 2                                                        | 2  | -16 | 21 | 21 | 7  | 1  | -11 | 14 | 14 | 4             | 10 | -9  | 12  | 13  | 8  | 6  | -8 | 34  | 33  | 8      | 5  | -7 | 37 | 35 |   |   |   |    |    |
| 4                                                        | 2  | -16 | 59 | 59 | 3  | 3  | -10 | 16 | 16 | 4             | 10 | -9  | 38  | 38  | 9  | 8  | -8 | 28  | 28  | 16     | 7  | -7 | 94 | 95 |   |   |   |    |    |
| 4                                                        | 2  | -16 | 30 | 30 | 5  | 5  | -11 | 13 | 12 | 9             | 12 | -9  | 16  | 18  | 3  | 7  | -8 | 38  | 35  | 1      | 5  | -7 | 31 | 32 |   |   |   |    |    |
| 12                                                       | 2  | -16 | 9  | 9  | 9  | 7  | -13 | 15 | 13 | 1             | 11 | -9  | 16  | 17  | 5  | 7  | -8 | 38  | 37  | 3      | 5  | -7 | 31 | 33 |   |   |   |    |    |
| 2                                                        | 2  | -16 | 18 | 18 | 10 | 2  | -14 | 17 | 19 | 3             | 11 | -9  | 20  | 18  | 6  | 7  | -8 | 38  | 37  | 3      | 5  | -7 | 31 | 33 |   |   |   |    |    |
| 9                                                        | 3  | -16 | 11 | 11 | 11 | 12 | -9  | 5  | 48 | 34            | 11 | -9  | 38  | 38  | 2  | 8  | -8 | 152 | 157 | 7      | 5  | -7 | 63 | 61 |   |   |   |    |    |
| 5                                                        | 1  | -16 | 15 | 15 | 3  | 9  | -9  | 29 | 28 | 7             | 11 | -9  | 25  | 24  | 4  | 8  | -8 | 85  | 86  | 9      | 5  | -7 | 31 | 33 |   |   |   |    |    |
| 7                                                        | 3  | -16 | 57 | 54 | 5  | 1  | -9  | 17 | 17 | 9             | 11 | -9  | 17  | 18  | 6  | 8  | -8 | 32  | 29  | 2      | 6  | -7 | 31 | 33 |   |   |   |    |    |
| 9                                                        | 3  | -16 | 23 | 23 | 13 | 3  | -9  | 66 | 68 | 7             | 9  | -9  | 54  | 54  | 8  | 8  | -8 | 59  | 58  | 9      | 5  | -7 | 31 | 33 |   |   |   |    |    |
| 4                                                        | 4  | -16 | 60 | 61 | 2  | 2  | -9  | 39 | 35 | 6             | 12 | -9  | 42  | 42  | 1  | 9  | -8 | 28  | 27  | 8      | 6  | -7 | 59 | 73 |   |   |   |    |    |
| 6                                                        | 4  | -16 | 34 | 35 | 4  | 2  | -9  | 72 | 73 | 8             | 12 | -9  | 42  | 42  | 1  | 9  | -8 | 28  | 27  | 8      | 6  | -7 | 59 | 73 |   |   |   |    |    |
| 6                                                        | 4  | -16 | 34 | 35 | 4  | 2  | -9  | 72 | 73 | 8             | 12 | -9  | 42  | 42  | 1  | 9  | -8 | 28  | 27  | 8      | 6  | -7 | 59 | 73 |   |   |   |    |    |
| 1                                                        | 5  | -16 | 13 | 14 | 6  | 2  | -9  | 90 | 88 | 3             | 13 | -9  | 24  | 24  | 9  | 9  | -8 | 55  | 54  | 3      | 7  | -7 | 61 | 61 |   |   |   |    |    |

| OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR E KFDTC CC |    |    |     |     |    |    |    |    |    | JEBERSTRUKTUR |    |    |     |     |    |    |    |    |     | PAGE 3 |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |
|----------------------------------------------------------|----|----|-----|-----|----|----|----|----|----|---------------|----|----|-----|-----|----|----|----|----|-----|--------|----|----|-----|-----|----|----|----|-----|-----|----|----|----|-----|-----|
| H                                                        | K  | L  | FO  | FC  | H  | K  | L  | FO | FC | H             | K  | L  | FO  | FC  | H  | K  | L  | FO | FC  | H      | K  | L  | FO  | FC  | H  | K  | L  | FO  | FC  | H  | K  | L  | FO  | FC  |
| 5                                                        | 7  | -7 | 33  | 34  | 7  | 3  | -6 | 69 | 69 | 9             | 13 | -6 | 14  | 13  | 1  | 9  | -5 | 54 | 55  | 9      | 3  | -4 | 50  | 51  | 9  | 3  | -4 | 50  | 51  | 9  | 3  | -4 | 50  | 51  |
| 5                                                        | 7  | -7 | 12  | 11  | 9  | 3  | -6 | 34 | 32 | 2             | 14 | -6 | 16  | 17  | 5  | 9  | -5 | 26 | 24  | 2      | 4  | -6 | 39  | 39  | 2  | 4  | -6 | 39  | 39  | 2  | 4  | -6 | 39  | 39  |
| 9                                                        | 7  | -7 | 19  | 20  | 2  | 4  | -6 | 55 | 55 | 4             | 14 | -6 | 11  | 11  | 7  | 9  | -5 | 37 | 36  | 4      | 4  | -6 | 68  | 68  | 4  | 4  | -6 | 68  | 68  | 4  | 4  | -6 | 68  | 68  |
| 2                                                        | 8  | -7 | 21  | 22  | 4  | 4  | -6 | 46 | 44 | 6             | 14 | -6 | 29  | 30  | 9  | 9  | -5 | 51 | 51  | 8      | 4  | -6 | 54  | 55  | 8  | 4  | -6 | 54  | 55  | 8  | 4  | -6 | 54  | 55  |
| 4                                                        | 8  | -7 | 63  | 62  | 4  | 4  | -6 | 61 | 59 | 8             | 14 | -6 | 28  | 28  | 4  | 10 | -5 | 58 | 58  | 8      | 4  | -6 | 60  | 59  | 8  | 4  | -6 | 60  | 59  | 8  | 4  | -6 | 60  | 59  |
| 8                                                        | 8  | -7 | 16  | 15  | 8  | 4  | -6 | 22 | 22 | 1             | 15 | -6 | 15  | 14  | 6  | 10 | -5 | 71 | 71  | 10     | 4  | -6 | 22  | 20  | 10 | 4  | -6 | 22  | 20  | 10 | 4  | -6 | 22  | 20  |
| 5                                                        | 10 | -7 | 9   | 8   | 2  | 6  | -6 | 10 | 10 | 8             | 7  | -5 | 88  | 88  | 4  | 12 | -5 | 81 | 80  | 7      | 9  | -4 | 61  | 63  | 7  | 9  | -4 | 61  | 63  | 7  | 9  | -4 | 61  | 63  |
| 1                                                        | 0  | -7 | 51  | 49  | 1  | 5  | -6 | 36 | 37 | 7             | 15 | -6 | 13  | 12  | 1  | 11 | -5 | 30 | 28  | 3      | 5  | -4 | 13  | 12  | 3  | 5  | -4 | 13  | 12  | 3  | 5  | -4 | 13  | 12  |
| 3                                                        | 0  | -7 | 20  | 22  | 3  | 5  | -6 | 35 | 34 | 2             | 16 | -6 | 17  | 16  | 3  | 11 | -5 | 12 | 11  | 5      | 5  | -6 | 62  | 62  | 5  | 5  | -6 | 62  | 62  | 5  | 5  | -6 | 62  | 62  |
| 5                                                        | 0  | -7 | 20  | 16  | 5  | 5  | -6 | 64 | 65 | 1             | 15 | -6 | 33  | 31  | 1  | 11 | -5 | 41 | 42  | 7      | 9  | -4 | 61  | 63  | 7  | 9  | -4 | 61  | 63  | 7  | 9  | -4 | 61  | 63  |
| 7                                                        | 9  | -7 | 34  | 35  | 7  | 9  | -6 | 64 | 66 | 3             | 15 | -6 | 50  | 57  | 9  | 11 | -5 | 28 | 28  | 9      | 5  | -6 | 40  | 41  | 9  | 5  | -6 | 40  | 41  | 9  | 5  | -6 | 40  | 41  |
| 7                                                        | 9  | -7 | 42  | 42  | 9  | 5  | -6 | 49 | 50 | 5             | 15 | -6 | 30  | 30  | 2  | 12 | -5 | 92 | 92  | 2      | 6  | -4 | 85  | 76  | 2  | 6  | -4 | 85  | 76  | 2  | 6  | -4 | 85  | 76  |
| 6                                                        | 10 | -7 | 9   | 8   | 2  | 6  | -6 | 10 | 10 | 8             | 7  | -5 | 88  | 88  | 4  | 12 | -5 | 81 | 80  | 7      | 9  | -4 | 61  | 63  | 7  | 9  | -4 | 61  | 63  | 7  | 9  | -4 | 61  | 63  |
| 8                                                        | 10 | -7 | 35  | 34  | 4  | 6  | -6 | 37 | 35 | 9             | 15 | -6 | 57  | 66  | 6  | 12 | -5 | 14 | 14  | 6      | 4  | -6 | 46  | 46  | 6  | 4  | -6 | 46  | 46  | 6  | 4  | -6 | 46  | 46  |
| 1                                                        | 11 | -7 | 14  | 14  | 6  | 0  | -6 | 80 | 82 | 2             | 2  | -5 | 44  | 43  | 8  | 12 | -5 | 40 | 38  | 8      | 6  | -4 | 77  | 74  | 8  | 6  | -4 | 77  | 74  | 8  | 6  | -4 | 77  | 74  |
| 3                                                        | 11 | -7 | 20  | 21  | 8  | 0  | -6 | 69 | 71 | 4             | 2  | -5 | 128 | 130 | 1  | 13 | -5 | 22 | 22  | 10     | 6  | -4 | 16  | 17  | 10 | 6  | -4 | 16  | 17  | 10 | 6  | -4 | 16  | 17  |
| 5                                                        | 11 | -7 | 13  | 12  | 10 | 6  | -6 | 72 | 73 | 6             | 2  | -5 | 143 | 153 | 3  | 13 | -5 | 24 | 25  | 1      | 7  | -4 | 53  | 52  | 1  | 7  | -4 | 53  | 52  | 1  | 7  | -4 | 53  | 52  |
| 7                                                        | 11 | -7 | 19  | 13  | 1  | 7  | -6 | 42 | 41 | 10            | 2  | -5 | 70  | 71  | 5  | 13 | -5 | 43 | 43  | 3      | 7  | -4 | 18  | 18  | 3  | 7  | -4 | 18  | 18  | 3  | 7  | -4 | 18  | 18  |
| 2                                                        | 12 | -7 | 26  | 25  | 3  | 7  | -6 | 42 | 41 | 10            | 2  | -5 | 87  | 85  | 7  | 13 | -5 | 21 | 16  | 5      | 7  | -4 | 19  | 20  | 5  | 7  | -4 | 19  | 20  | 5  | 7  | -4 | 19  | 20  |
| 2                                                        | 12 | -7 | 41  | 42  | 5  | 7  | -6 | 36 | 36 | 1             | 5  | -6 | 64  | 70  | 9  | 13 | -5 | 19 | 20  | 7      | 7  | -4 | 40  | 41  | 7  | 7  | -4 | 40  | 41  | 7  | 7  | -4 | 40  | 41  |
| 8                                                        | 12 | -7 | 28  | 26  | 7  | 7  | -6 | 36 | 35 | 3             | 3  | -5 | 15  | 15  | 2  | 14 | -5 | 17 | 16  | 9      | 7  | -4 | 24  | 24  | 9  | 7  | -4 | 24  | 24  | 9  | 7  | -4 | 24  | 24  |
| 8                                                        | 13 | -7 | 34  | 34  | 9  | 7  | -6 | 34 | 35 | 5             | 3  | -5 | 52  | 52  | 4  | 14 | -5 | 28 | 28  | 2      | 8  | -4 | 152 | 151 | 2  | 8  | -4 | 152 | 151 | 2  | 8  | -4 | 152 | 151 |
| 5                                                        | 13 | -7 | 23  | 24  | 4  | 8  | -6 | 59 | 56 | 7             | 5  | -5 | 35  | 35  | 6  | 14 | -5 | 62 | 62  | 4      | 8  | -4 | 165 | 167 | 4  | 8  | -4 | 165 | 167 | 4  | 8  | -4 | 165 | 167 |
| 5                                                        | 13 | -7 | 28  | 24  | 4  | 8  | -6 | 85 | 84 | 9             | 3  | -5 | 44  | 45  | 8  | 14 | -5 | 66 | 66  | 2      | 8  | -4 | 28  | 27  | 2  | 8  | -4 | 28  | 27  | 2  | 8  | -4 | 28  | 27  |
| 5                                                        | 13 | -7 | 12  | 12  | 6  | 8  | -6 | 8  | 7  | 2             | 4  | -5 | 290 | 295 | 1  | 15 | -5 | 23 | 22  | 8      | 8  | -4 | 58  | 56  | 8  | 8  | -4 | 58  | 56  | 8  | 8  | -4 | 58  | 56  |
| 9                                                        | 1  | -7 | 11  | 11  | 8  | 11 | -6 | 33 | 32 | 4             | 4  | -5 | 50  | 47  | 3  | 15 | -5 | 26 | 25  | 10     | 8  | -4 | 19  | 22  | 10 | 8  | -4 | 19  | 22  | 10 | 8  | -4 | 19  | 22  |
| 2                                                        | 14 | -7 | 30  | 21  | 1  | 8  | -6 | 13 | 12 | 6             | 4  | -5 | 160 | 172 | 5  | 15 | -5 | 29 | 25  | 1      | 9  | -4 | 12  | 14  | 1  | 9  | -4 | 12  | 14  | 1  | 9  | -4 | 12  | 14  |
| 2                                                        | 14 | -7 | 15  | 15  | 1  | 9  | -6 | 62 | 64 | 10            | 4  | -5 | 60  | 62  | 7  | 15 | -5 | 11 | 8   | 3      | 9  | -4 | 58  | 60  | 3  | 9  | -4 | 58  | 60  | 3  | 9  | -4 | 58  | 60  |
| 9                                                        | 14 | -7 | 10  | 7   | 1  | 9  | -6 | 36 | 36 | 1             | 5  | -5 | 35  | 35  | 2  | 16 | -5 | 19 | 15  | 5      | 9  | -4 | 37  | 39  | 5  | 9  | -4 | 37  | 39  | 5  | 9  | -4 | 37  | 39  |
| 3                                                        | 15 | -7 | 33  | 34  | 2  | 9  | -6 | 13 | 13 | 1             | 5  | -5 | 51  | 54  | 2  | 16 | -5 | 19 | 15  | 9      | 9  | -4 | 68  | 69  | 9  | 9  | -4 | 68  | 69  | 9  | 9  | -4 | 68  | 69  |
| 3                                                        | 15 | -7 | 26  | 23  | 7  | 9  | -6 | 41 | 40 | 5             | 5  | -5 | 46  | 47  | 4  | 16 | -5 | 48 | 48  | 2      | 11 | -4 | 42  | 41  | 2  | 11 | -4 | 42  | 41  | 2  | 11 | -4 | 42  | 41  |
| 2                                                        | 16 | -7 | 123 | 119 | 4  | 10 | -6 | 12 | 12 | 7             | 5  | -5 | 17  | 17  | 6  | 16 | -5 | 29 | 26  | 4      | 10 | -4 | 55  | 55  | 4  | 10 | -4 | 55  | 55  | 4  | 10 | -4 | 55  | 55  |
| 6                                                        | 16 | -7 | 75  | 73  | 4  | 10 | -6 | 4  | 36 | 4             | 5  | -5 | 83  | 84  | 2  | 16 | -5 | 46 | 46  | 8      | 10 | -4 | 68  | 68  | 8  | 10 | -4 | 68  | 68  | 8  | 10 | -4 | 68  | 68  |
| 6                                                        | 16 | -7 | 38  | 34  | 4  | 10 | -6 | 57 | 50 | 2             | 6  | -5 | 13  | 13  | 10 | 16 | -5 | 22 | 22  | 8      | 10 | -4 | 60  | 60  | 8  | 10 | -4 | 60  | 60  | 8  | 10 | -4 | 60  | 60  |
| 1                                                        | 0  | -7 | 10  | 11  | 5  | 11 | -6 | 50 | 46 | 7             | 7  | -5 | 101 | 101 | 1  | 16 | -5 | 41 | 41  | 6      | 11 | -4 | 37  | 35  | 1  | 11 | -4 | 37  | 35  | 1  | 11 | -4 | 37  | 35  |
| 3                                                        | 1  | -7 | 27  | 27  | 7  | 11 | -6 | 12 | 13 | 8             | 6  | -5 | 50  | 48  | 5  | 16 | -5 | 50 | 50  | 3      | 11 | -4 | 27  | 26  | 3  | 11 | -4 | 27  | 26  | 3  | 11 | -4 | 27  | 26  |
| 9                                                        | 1  | -7 | 34  | 33  | 5  | 11 | -6 | 34 | 35 | 10            | 6  | -5 | 90  | 91  | 7  | 16 | -5 | 69 | 70  | 2      | 11 | -4 | 47  | 47  | 2  | 11 | -4 | 47  | 47  | 2  | 11 | -4 | 47  | 47  |
| 7                                                        | 1  | -7 | 55  | 55  | 7  | 11 | -6 | 55 | 55 | 1             | 7  | -5 | 83  | 83  | 2  | 16 | -5 | 47 | 47  | 9      | 11 | -4 | 58  | 58  | 9  | 11 | -4 | 58  | 58  | 9  | 11 | -4 | 58  | 58  |
| 9                                                        | 1  | -7 | 32  | 33  | 7  | 11 | -6 | 49 | 49 | 3             | 7  | -5 | 34  | 32  | 2  | 2  | -5 | 67 | 100 | 1      | 12 | -4 | 16  | 16  | 1  | 12 | -4 | 16  | 16  | 1  | 12 | -4 | 16  | 16  |
| 2                                                        | 2  | -7 | 19  | 19  | 1  | 12 | -6 | 37 | 35 | 7             | 7  | -5 | 60  | 66  | 4  | 2  | -5 | 58 | 58  | 4      | 12 | -4 | 32  | 36  | 4  | 12 | -4 | 32  | 36  | 4  | 12 | -4 | 32  | 36  |
| 3                                                        | 2  | -7 | 121 | 121 | 6  | 12 | -6 | 14 | 12 | 7             | 7  | -5 | 13  | 14  | 6  | 2  | -5 | 94 | 92  | 6      | 12 | -4 | 18  | 18  | 6  | 12 | -4 | 18  | 18  | 6  | 12 | -4 | 18  | 18  |
| 6                                                        | 2  | -7 | 26  | 26  | 6  | 12 | -6 | 26 | 26 | 9             | 7  | -5 | 66  | 64  | 4  | 12 | -5 | 14 | 12  | 9      | 12 | -4 | 39  | 39  | 9  | 12 | -4 | 39  | 39  | 9  | 12 | -4 | 39  | 39  |
| 8                                                        | 2  | -7 | 178 | 172 | 6  | 12 | -6 | 40 | 41 | 2             | 8  | -5 | 47  | 48  | 10 | 2  | -5 | 10 | 11  | 3      | 13 | -4 | 19  | 18  | 3  | 13 | -4 | 19  | 18  | 3  | 13 | -4 | 19  | 18  |
| 8                                                        | 2  | -7 | 111 | 112 | 6  | 13 | -6 | 42 | 43 | 4             | 8  | -5 | 67  | 66  | 1  | 3  | -5 | 77 | 77  | 1      | 13 | -4 | 41  | 41  | 1  | 13 | -4 | 41  | 41  | 1  | 13 | -4 | 41  | 41  |
| 5                                                        | 3  | -6 | 26  | 31  | 5  | 13 | -6 | 40 | 39 | 6             | 3  | -5 | 8   | 8   | 3  | 3  | -5 | 26 | 25  | 7      | 13 | -4 | 24  | 23  | 7  | 13 | -4 | 24  | 23  | 7  | 13 | -4 | 24  | 23  |
| 5                                                        | 3  | -6 | 12  | 13  | 5  | 13 | -6 | 31 | 32 | 2             | 3  | -5 | 33  | 32  | 2  | 3  | -5 | 33 | 32  | 2      | 3  | -5 | 33  | 32  | 2  | 3  | -5 | 33  | 32  | 2  | 3  | -5 | 33  | 32  |
| 5                                                        | 3  | -6 | 26  | 27  | 5  | 13 | -6 | 35 | 30 | 1             | 4  | -5 | 17  | 19  | 7  | 3  | -4 | 91 | 92  | 4      | 14 | -4 | 40  | 40  | 4  | 14 | -4 | 40  | 40  | 4  | 14 | -4 | 40  | 40  |

| OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR E K $\beta$ TC CC |    |   |     |     |    |    |    |     |     | DEBERSTRUKTUR |    |    |     |     |    |    |    |    |    | PAGE 5 |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |   |     |     |    |    |    |     |     |
|-----------------------------------------------------------------|----|---|-----|-----|----|----|----|-----|-----|---------------|----|----|-----|-----|----|----|----|----|----|--------|----|----|-----|-----|----|----|----|-----|-----|----|----|---|-----|-----|----|----|----|-----|-----|
| H                                                               | K  | L | F0  | FC  | H  | K  | L  | F0  | FC  | H             | K  | L  | F0  | FC  | H  | K  | L  | F0 | FC | H      | K  | L  | F0  | FC  | H  | K  | L  | F0  | FC  | H  | K  | L | F0  | FC  |    |    |    |     |     |
| 9                                                               | 5  | 0 | 89  | 90  | 3  | 1  | 20 | 19  | 8   | 10            | 1  | 13 | 10  | 4   | 2  | 37 | 32 | 5  | 5  | 6      | 14 | 2  | 37  | 32  | 5  | 5  | 6  | 14  | 2   | 37 | 32 | 5 | 5   | 6   | 14 | 2  | 37 | 32  |     |
| 9                                                               | 5  | 0 | 11  | 11  | 5  | 1  | 1  | 96  | 96  | 1             | 11 | 1  | 35  | 34  | 1  | 3  | 2  | 50 | 49 | 1      | 15 | 2  | 21  | 23  | 1  | 15 | 2  | 21  | 23  | 1  | 15 | 2 | 21  | 23  | 1  | 15 | 2  | 21  | 23  |
| 2                                                               | 6  | 0 | 146 | 145 | 9  | 1  | 1  | 49  | 49  | 3             | 1  | 1  | 28  | 28  | 3  | 1  | 2  | 49 | 48 | 5      | 13 | 2  | 30  | 29  | 5  | 13 | 2  | 30  | 29  | 5  | 13 | 2 | 30  | 29  | 5  | 13 | 2  | 30  | 29  |
| 4                                                               | 6  | 0 | 133 | 125 | 0  | 2  | 1  | 36  | 34  | 5             | 11 | 1  | 14  | 13  | 5  | 5  | 2  | 9  | 7  | 0      | 10 | 2  | 11  | 11  | 0  | 10 | 2  | 11  | 11  | 0  | 10 | 2 | 11  | 11  | 0  | 10 | 2  | 11  | 11  |
| 6                                                               | 6  | 0 | 124 | 128 | 2  | 2  | 1  | 117 | 113 | 7             | 11 | 1  | 22  | 21  | 7  | 5  | 2  | 28 | 29 | 1      | 1  | 3  | 34  | 33  | 1  | 1  | 3  | 34  | 33  | 1  | 1  | 3 | 34  | 33  | 1  | 1  | 3  | 34  | 33  |
| 8                                                               | 6  | 0 | 84  | 80  | 4  | 2  | 1  | 46  | 41  | 9             | 11 | 1  | 18  | 17  | 9  | 5  | 2  | 41 | 44 | 3      | 1  | 3  | 12  | 11  | 3  | 1  | 3  | 12  | 11  | 3  | 1  | 3 | 12  | 11  | 3  | 1  | 3  | 12  | 11  |
| 1                                                               | 7  | 0 | 25  | 25  | 8  | 2  | 1  | 59  | 57  | 2             | 12 | 1  | 82  | 82  | 2  | 6  | 2  | 26 | 21 | 7      | 1  | 3  | 49  | 47  | 7  | 1  | 3  | 49  | 47  | 7  | 1  | 3 | 49  | 47  | 7  | 1  | 3  | 49  | 47  |
| 3                                                               | 7  | 0 | 48  | 49  | 10 | 2  | 1  | 29  | 31  | 4             | 12 | 1  | 28  | 27  | 4  | 6  | 2  | 74 | 68 | 9      | 1  | 3  | 58  | 60  | 9  | 1  | 3  | 58  | 60  | 9  | 1  | 3 | 58  | 60  | 9  | 1  | 3  | 58  | 60  |
| 7                                                               | 7  | 0 | 9   | 9   | 1  | 3  | 1  | 23  | 21  | 8             | 12 | 1  | 17  | 17  | 8  | 6  | 2  | 95 | 94 | 0      | 2  | 3  | 188 | 195 | 0  | 2  | 3  | 188 | 195 | 0  | 2  | 3 | 188 | 195 | 0  | 2  | 3  | 188 | 195 |
| 7                                                               | 7  | 0 | 69  | 69  | 3  | 3  | 1  | 18  | 18  | 1             | 13 | 1  | 33  | 35  | 8  | 6  | 2  | 58 | 55 | 2      | 2  | 3  | 290 | 286 | 2  | 2  | 3  | 290 | 286 | 2  | 2  | 3 | 290 | 286 | 2  | 2  | 3  | 290 | 286 |
| 9                                                               | 7  | 0 | 33  | 34  | 5  | 3  | 1  | 53  | 51  | 3             | 13 | 1  | 28  | 27  | 10 | 6  | 2  | 19 | 19 | 4      | 2  | 3  | 212 | 205 | 4  | 2  | 3  | 212 | 205 | 4  | 2  | 3 | 212 | 205 | 4  | 2  | 3  | 212 | 205 |
| 0                                                               | 8  | 0 | 378 | 298 | 7  | 3  | 1  | 12  | 14  | 7             | 13 | 1  | 28  | 29  | 3  | 7  | 2  | 42 | 39 | 8      | 2  | 3  | 149 | 150 | 8  | 2  | 3  | 149 | 150 | 8  | 2  | 3 | 149 | 150 | 8  | 2  | 3  | 149 | 150 |
| 4                                                               | 8  | 0 | 175 | 175 | 0  | 4  | 1  | 84  | 86  | 9             | 13 | 1  | 20  | 23  | 3  | 7  | 2  | 48 | 48 | 10     | 2  | 3  | 31  | 32  | 10 | 2  | 3  | 31  | 32  | 10 | 2  | 3 | 31  | 32  | 10 | 2  | 3  | 31  | 32  |
| 4                                                               | 8  | 0 | 119 | 115 | 0  | 4  | 1  | 206 | 200 | 0             | 14 | 1  | 29  | 26  | 5  | 7  | 2  | 42 | 40 | 10     | 2  | 3  | 31  | 32  | 10 | 2  | 3  | 31  | 32  | 10 | 2  | 3 | 31  | 32  | 10 | 2  | 3  | 31  | 32  |
| 6                                                               | 8  | 0 | 40  | 39  | 2  | 4  | 1  | 251 | 241 | 2             | 14 | 1  | 10  | 8   | 7  | 7  | 2  | 25 | 26 | 1      | 3  | 3  | 113 | 107 | 1  | 3  | 3  | 113 | 107 | 1  | 3  | 3 | 113 | 107 | 1  | 3  | 3  | 113 | 107 |
| 1                                                               | 9  | 0 | 41  | 39  | 4  | 4  | 1  | 41  | 40  | 6             | 14 | 1  | 24  | 25  | 9  | 7  | 2  | 43 | 41 | 3      | 3  | 3  | 123 | 123 | 3  | 3  | 3  | 123 | 123 | 3  | 3  | 3 | 123 | 123 | 3  | 3  | 3  | 123 | 123 |
| 3                                                               | 9  | 0 | 8   | 9   | 6  | 4  | 1  | 129 | 124 | 8             | 14 | 1  | 13  | 13  | 0  | 8  | 2  | 24 | 22 | 5      | 3  | 3  | 157 | 156 | 5  | 3  | 3  | 157 | 156 | 5  | 3  | 3 | 157 | 156 | 5  | 3  | 3  | 157 | 156 |
| 5                                                               | 9  | 0 | 27  | 28  | 8  | 4  | 1  | 53  | 53  | 1             | 15 | 1  | 9   | 11  | 2  | 8  | 2  | 38 | 34 | 7      | 3  | 3  | 155 | 154 | 7  | 3  | 3  | 155 | 154 | 7  | 3  | 3 | 155 | 154 | 7  | 3  | 3  | 155 | 154 |
| 7                                                               | 9  | 0 | 44  | 44  | 10 | 4  | 1  | 26  | 23  | 5             | 15 | 1  | 31  | 31  | 4  | 8  | 2  | 13 | 12 | 9      | 3  | 3  | 125 | 123 | 9  | 3  | 3  | 125 | 123 | 9  | 3  | 3 | 125 | 123 | 9  | 3  | 3  | 125 | 123 |
| 6                                                               | 9  | 0 | 27  | 29  | 1  | 5  | 1  | 47  | 46  | 7             | 15 | 1  | 19  | 18  | 6  | 8  | 2  | 34 | 32 | 0      | 4  | 3  | 276 | 285 | 0  | 4  | 3  | 276 | 285 | 0  | 4  | 3 | 276 | 285 | 0  | 4  | 3  | 276 | 285 |
| 4                                                               | 10 | 0 | 124 | 122 | 3  | 5  | 1  | 29  | 29  | 4             | 16 | 1  | 29  | 27  | 1  | 9  | 2  | 53 | 52 | 2      | 4  | 3  | 27  | 30  | 2  | 4  | 3  | 27  | 30  | 2  | 4  | 3 | 27  | 30  | 2  | 4  | 3  | 27  | 30  |
| 6                                                               | 10 | 0 | 107 | 109 | 2  | 5  | 1  | 14  | 13  | 0             | 0  | 2  | 32  | 33  | 3  | 9  | 2  | 77 | 77 | 4      | 4  | 3  | 242 | 231 | 4  | 4  | 3  | 242 | 231 | 4  | 4  | 3 | 242 | 231 | 4  | 4  | 3  | 242 | 231 |
| 1                                                               | 11 | 0 | 17  | 16  | 9  | 5  | 1  | 54  | 55  | 4             | 0  | 2  | 197 | 190 | 7  | 9  | 2  | 10 | 10 | 1      | 0  | 4  | 32  | 34  | 1  | 0  | 4  | 32  | 34  | 1  | 0  | 4 | 32  | 34  | 1  | 0  | 4  | 32  | 34  |
| 3                                                               | 11 | 0 | 66  | 66  | 0  | 6  | 1  | 12  | 11  | 6             | 0  | 2  | 75  | 74  | 9  | 9  | 2  | 21 | 21 | 10     | 4  | 3  | 105 | 104 | 10 | 4  | 3  | 105 | 104 | 10 | 4  | 3 | 105 | 104 | 10 | 4  | 3  | 105 | 104 |
| 5                                                               | 11 | 0 | 15  | 14  | 26 | 6  | 1  | 26  | 25  | 8             | 0  | 2  | 58  | 56  | 0  | 10 | 2  | 82 | 78 | 1      | 3  | 3  | 10  | 11  | 1  | 3  | 3  | 10  | 11  | 1  | 3  | 3 | 10  | 11  | 1  | 3  | 3  | 10  | 11  |
| 0                                                               | 12 | 0 | 47  | 43  | 6  | 7  | 1  | 104 | 105 | 10            | 0  | 2  | 135 | 139 | 2  | 10 | 2  | 35 | 34 | 3      | 5  | 3  | 71  | 72  | 3  | 5  | 3  | 71  | 72  | 3  | 5  | 3 | 71  | 72  | 3  | 5  | 3  | 71  | 72  |
| 5                                                               | 12 | 0 | 24  | 24  | 8  | 6  | 1  | 44  | 42  | 1             | 1  | 2  | 9   | 10  | 4  | 10 | 2  | 9  | 9  | 4      | 5  | 3  | 22  | 23  | 4  | 5  | 3  | 22  | 23  | 4  | 5  | 3 | 22  | 23  | 4  | 5  | 3  | 22  | 23  |
| 2                                                               | 12 | 0 | 29  | 30  | 10 | 6  | 1  | 55  | 55  | 5             | 1  | 2  | 68  | 68  | 8  | 10 | 2  | 12 | 12 | 8      | 6  | 3  | 148 | 149 | 8  | 6  | 3  | 148 | 149 | 8  | 6  | 3 | 148 | 149 | 8  | 6  | 3  | 148 | 149 |
| 6                                                               | 12 | 0 | 10  | 10  | 3  | 7  | 1  | 56  | 57  | 7             | 1  | 2  | 42  | 41  | 1  | 11 | 2  | 59 | 60 | 2      | 6  | 3  | 160 | 156 | 2  | 6  | 3  | 160 | 156 | 2  | 6  | 3 | 160 | 156 | 2  | 6  | 3  | 160 | 156 |
| 6                                                               | 12 | 0 | 10  | 10  | 3  | 7  | 1  | 57  | 55  | 9             | 1  | 2  | 18  | 18  | 5  | 11 | 2  | 27 | 27 | 4      | 6  | 3  | 140 | 138 | 4  | 6  | 3  | 140 | 138 | 4  | 6  | 3 | 140 | 138 | 4  | 6  | 3  | 140 | 138 |
| 3                                                               | 13 | 0 | 10  | 10  | 1  | 7  | 1  | 41  | 40  | 2             | 2  | 2  | 51  | 50  | 7  | 11 | 2  | 24 | 25 | 6      | 6  | 3  | 111 | 107 | 6  | 6  | 3  | 111 | 107 | 6  | 6  | 3 | 111 | 107 | 6  | 6  | 3  | 111 | 107 |
| 5                                                               | 13 | 0 | 23  | 23  | 9  | 7  | 1  | 68  | 65  | 6             | 2  | 2  | 59  | 59  | 0  | 12 | 2  | 32 | 32 | 9      | 7  | 3  | 122 | 117 | 9  | 7  | 3  | 122 | 117 | 9  | 7  | 3 | 122 | 117 | 9  | 7  | 3  | 122 | 117 |
| 7                                                               | 13 | 0 | 42  | 40  | 0  | 8  | 1  | 68  | 65  | 6             | 2  | 2  | 184 | 185 | 0  | 12 | 2  | 19 | 19 | 10     | 6  | 3  | 11  | 11  | 10 | 6  | 3  | 11  | 11  | 10 | 6  | 3 | 11  | 11  | 10 | 6  | 3  | 11  | 11  |
| 9                                                               | 13 | 0 | 13  | 13  | 2  | 8  | 1  | 117 | 117 | 2             | 12 | 2  | 22  | 22  | 2  | 10 | 1  | 10 | 11 | 1      | 7  | 3  | 12  | 14  | 1  | 7  | 3  | 12  | 14  | 1  | 7  | 3 | 12  | 14  | 1  | 7  | 3  | 12  | 14  |
| 2                                                               | 14 | 0 | 29  | 27  | 4  | 9  | 1  | 30  | 29  | 10            | 4  | 2  | 78  | 78  | 4  | 12 | 2  | 43 | 42 | 3      | 7  | 3  | 12  | 14  | 3  | 7  | 3  | 12  | 14  | 3  | 7  | 3 | 12  | 14  | 3  | 7  | 3  | 12  | 14  |
| 4                                                               | 14 | 0 | 43  | 42  | 6  | 8  | 1  | 58  | 56  | 1             | 3  | 2  | 38  | 38  | 6  | 12 | 2  | 34 | 32 | 5      | 7  | 3  | 16  | 16  | 5  | 7  | 3  | 16  | 16  | 5  | 7  | 3 | 16  | 16  | 5  | 7  | 3  | 16  | 16  |
| 6                                                               | 14 | 0 | 43  | 40  | 8  | 8  | 1  | 58  | 56  | 3             | 3  | 2  | 38  | 38  | 8  | 12 | 2  | 12 | 12 | 7      | 3  | 16 | 16  | 7   | 3  | 16 | 16 | 7   | 3   | 16 | 16 | 7 | 3   | 16  | 16 | 7  | 3  | 16  | 16  |
| 3                                                               | 15 | 0 | 14  | 14  | 1  | 9  | 1  | 18  | 17  | 5             | 5  | 2  | 20  | 20  | 1  | 13 | 2  | 30 | 31 | 9      | 7  | 3  | 23  | 23  | 9  | 7  | 3  | 23  | 23  | 9  | 7  | 3 | 23  | 23  | 9  | 7  | 3  | 23  | 23  |
| 3                                                               | 15 | 0 | 23  | 22  | 3  | 9  | 1  | 39  | 40  | 7             | 3  | 2  | 25  | 24  | 3  | 13 | 2  | 29 | 29 | 0      | 8  | 3  | 29  | 29  | 0  | 8  | 3  | 29  | 29  | 0  | 8  | 3 | 29  | 29  | 0  | 8  | 3  | 29  | 29  |
| 5                                                               | 15 | 0 | 17  | 17  | 5  | 9  | 1  | 76  | 76  | 9             | 3  | 2  | 68  | 68  | 5  | 13 | 2  | 13 | 12 | 2      | 8  | 3  | 76  | 71  | 2  | 8  | 3  | 76  | 71  | 2  | 8  | 3 | 76  | 71  | 2  | 8  | 3  | 76  | 71  |
| 0                                                               | 16 | 0 | 61  | 61  | 6  | 9  | 1  | 36  | 37  | 0             | 4  | 2  | 26  | 24  | 7  | 13 | 2  | 14 | 16 | 4      | 6  | 3  | 10  | 10  | 4  | 6  | 3  | 10  | 10  | 4  | 6  | 3 | 10  | 10  | 4  | 6  | 3  | 10  | 10  |
| 2                                                               | 16 | 0 | 33  | 35  | 0  | 9  | 1  | 20  | 20  | 2             | 4  | 2  | 29  | 27  | 7  | 13 | 2  | 18 | 20 | 8      | 8  | 3  | 44  | 44  | 8  | 8  | 3  | 44  | 44  | 8  | 8  | 3 | 44  | 44  | 8  | 8  | 3  | 44  | 44  |
| 4                                                               | 17 | 0 | 13  | 12  | 2  | 10 | 1  | 71  | 67  | 6             | 4  | 2  | 8   | 7   | 2  | 14 | 2  | 16 | 18 | 1      | 9  | 3  | 17  | 17  | 1  | 9  | 3  | 17  | 17  | 1  | 9  | 3 | 17  | 17  | 1  | 9  | 3  | 17  | 17  |

| OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR E K $\beta$ TC CC |    |   |     |     |    |    |   |     |     |    |    | DEBERSTRUKTUR |     |     |    |    |    |     |     |    |    |   |    | PAGE 6 |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|-----------------------------------------------------------------|----|---|-----|-----|----|----|---|-----|-----|----|----|---------------|-----|-----|----|----|----|-----|-----|----|----|---|----|--------|----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| H                                                               | K  | L | F0  | FC  | H  | K  | L | F0  | FC  | H  | K  | L             | F0  | FC  | H  | K  | L  | F0  | FC  | H  | K  | L | F0 | FC     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3                                                               | 9  | 3 | 42  | 42  | 7  | 3  | 4 | 26  | 25  | 4  | 14 | 4             | 43  | 41  | 8  | 8  | 5  | 55  | 55  | 3  | 6  | 3 | 37 | 37     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3                                                               | 9  | 3 | 37  | 38  | 9  | 3  | 4 | 23  | 24  | 4  | 14 | 4             | 42  | 41  | 8  | 8  | 5  | 55  | 55  | 3  | 6  | 3 | 37 | 37     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3                                                               | 9  | 3 | 40  | 42  | 0  | 3  | 4 | 13  | 15  | 8  | 14 | 4             | 12  | 14  | 3  | 9  | 3  | 36  | 36  | 0  | 4  | 0 | 12 | 14     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 9                                                               | 9  | 3 | 12  | 12  | 2  | 4  | 4 | 17  | 18  | 1  | 15 | 4             | 9   | 14  | 5  | 9  | 3  | 37  | 37  | 2  | 4  | 0 | 6  | 1      |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 0                                                               | 10 | 3 | 9   | 9   | 7  | 4  | 4 | 20  | 22  | 5  | 15 | 4             | 27  | 26  | 0  | 10 | 3  | 21  | 22  | 4  | 0  | 9 | 8  | 0      |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2                                                               | 10 | 3 | 27  | 27  | 4  | 4  | 4 | 17  | 18  | 1  | 15 | 4             | 9   | 14  | 5  | 9  | 3  | 36  | 36  | 0  | 4  | 0 | 19 | 19     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 4                                                               | 10 | 3 | 109 | 103 | 8  | 4  | 4 | 12  | 12  | 2  | 16 | 4             | 4   | 45  | 47 | 2  | 10 | 3   | 38  | 37 | 10 | 4 | 0  | 24     | 24 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 6                                                               | 10 | 3 | 53  | 57  | 1  | 5  | 4 | 41  | 41  | 1  | 1  | 5             | 34  | 35  | 4  | 10 | 3  | 54  | 53  | 2  | 11 | 4 | 0  | 20     | 20 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 8                                                               | 10 | 3 | 58  | 63  | 3  | 5  | 4 | 37  | 37  | 1  | 1  | 5             | 32  | 33  | 11 | 11 | 3  | 5   | 52  | 51 | 3  | 5 | 0  | 20     | 20 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 8                                                               | 10 | 3 | 46  | 47  | 5  | 5  | 4 | 25  | 25  | 5  | 1  | 5             | 27  | 26  | 8  | 10 | 3  | 47  | 46  | 1  | 5  | 5 | 0  | 19     | 18 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3                                                               | 11 | 3 | 23  | 23  | 7  | 5  | 4 | 14  | 15  | 1  | 15 | 3             | 31  | 31  | 3  | 11 | 3  | 20  | 21  | 7  | 5  | 5 | 0  | 18     | 17 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 7                                                               | 11 | 3 | 45  | 46  | 0  | 5  | 4 | 12  | 12  | 4  | 15 | 6             | 41  | 40  | 0  | 11 | 3  | 46  | 45  | 0  | 6  | 0 | 23 | 24     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 7                                                               | 11 | 3 | 14  | 14  | 0  | 6  | 4 | 46  | 46  | 0  | 2  | 5             | 59  | 62  | 0  | 12 | 3  | 15  | 17  | 0  | 6  | 0 | 37 | 34     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 0                                                               | 12 | 3 | 59  | 59  | 2  | 6  | 4 | 170 | 171 | 2  | 2  | 5             | 95  | 96  | 0  | 12 | 3  | 89  | 91  | 2  | 6  | 0 | 37 | 34     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2                                                               | 12 | 3 | 68  | 66  | 4  | 6  | 4 | 72  | 69  | 4  | 2  | 5             | 11  | 12  | 4  | 12 | 3  | 54  | 52  | 4  | 6  | 0 | 23 | 22     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 8                                                               | 12 | 3 | 13  | 13  | 6  | 6  | 4 | 81  | 79  | 8  | 2  | 5             | 105 | 101 | 4  | 12 | 3  | 103 | 102 | 4  | 6  | 0 | 90 | 90     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 8                                                               | 12 | 3 | 31  | 31  | 8  | 6  | 4 | 81  | 79  | 8  | 2  | 5             | 107 | 104 | 4  | 13 | 3  | 13  | 13  | 10 | 6  | 0 | 15 | 15     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 1                                                               | 13 | 3 | 27  | 24  | 10 | 6  | 4 | 32  | 35  | 10 | 2  | 5             | 35  | 36  | 3  | 13 | 3  | 10  | 9   | 1  | 6  | 0 | 52 | 54     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3                                                               | 13 | 3 | 41  | 40  | 5  | 7  | 4 | 35  | 35  | 3  | 3  | 5             | 32  | 33  | 2  | 13 | 3  | 26  | 24  | 3  | 7  | 6 | 52 | 54     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3                                                               | 13 | 3 | 20  | 20  | 7  | 7  | 4 | 36  | 36  | 3  | 3  | 5             | 23  | 24  | 7  | 13 | 3  | 15  | 15  | 5  | 7  | 6 | 54 | 53     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 9                                                               | 13 | 3 | 22  | 23  | 9  | 7  | 4 | 27  | 27  | 5  | 3  | 5             | 62  | 63  | 9  | 13 | 3  | 22  | 22  | 7  | 7  | 6 | 23 | 22     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 0                                                               | 14 | 3 | 19  | 19  | 19 | 8  | 4 | 168 | 175 | 3  | 5  | 3             | 21  | 21  | 0  | 14 | 3  | 22  | 22  | 9  | 8  | 0 | 63 | 64     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 0                                                               | 14 | 3 | 35  | 35  | 6  | 8  | 4 | 191 | 191 | 3  | 5  | 3             | 31  | 31  | 2  | 14 | 3  | 10  | 12  | 0  | 8  | 0 | 63 | 64     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 4                                                               | 14 | 3 | 46  | 47  | 4  | 8  | 4 | 57  | 57  | 0  | 4  | 5             | 245 | 259 | 4  | 14 | 3  | 23  | 21  | 4  | 8  | 0 | 37 | 37     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 6                                                               | 14 | 3 | 34  | 34  | 6  | 8  | 4 | 43  | 41  | 2  | 4  | 5             | 162 | 164 | 1  | 15 | 4  | 41  | 42  | 4  | 8  | 0 | 74 | 74     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 8                                                               | 14 | 3 | 44  | 45  | 8  | 8  | 4 | 43  | 43  | 5  | 5  | 5             | 91  | 94  | 2  | 15 | 4  | 41  | 42  | 4  | 8  | 0 | 74 | 74     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 7                                                               | 15 | 3 | 20  | 20  | 3  | 9  | 4 | 26  | 27  | 0  | 6  | 4             | 59  | 59  | 3  | 15 | 3  | 24  | 25  | 1  | 9  | 6 | 66 | 69     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 7                                                               | 15 | 3 | 20  | 20  | 3  | 9  | 4 | 19  | 22  | 8  | 4  | 5             | 86  | 84  | 0  | 16 | 5  | 18  | 17  | 3  | 9  | 6 | 27 | 26     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 0                                                               | 16 | 3 | 15  | 12  | 5  | 9  | 4 | 56  | 56  | 10 | 4  | 2             | 11  | 11  | 2  | 16 | 3  | 10  | 10  | 2  | 10 | 0 | 23 | 23     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 0                                                               | 0  | 4 | 395 | 474 | 9  | 9  | 4 | 13  | 12  | 3  | 5  | 5             | 19  | 18  | 2  | 0  | 0  | 119 | 131 | 9  | 9  | 0 | 21 | 21     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 0                                                               | 0  | 4 | 377 | 394 | 0  | 10 | 4 | 104 | 67  | 5  | 5  | 5             | 35  | 35  | 1  | 0  | 0  | 119 | 119 | 0  | 9  | 0 | 23 | 23     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 4                                                               | 0  | 4 | 123 | 121 | 6  | 10 | 4 | 57  | 59  | 9  | 5  | 4             | 41  | 44  | 8  | 0  | 0  | 142 | 143 | 6  | 10 | 0 | 22 | 22     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 8                                                               | 0  | 4 | 125 | 125 | 8  | 10 | 4 | 34  | 33  | 0  | 6  | 5             | 54  | 56  | 10 | 0  | 0  | 119 | 119 | 8  | 10 | 0 | 19 | 19     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 5                                                               | 1  | 4 | 27  | 30  | 1  | 11 | 4 | 14  | 17  | 1  | 6  | 5             | 15  | 10  | 3  | 1  | 1  | 9   | 9   | 5  | 11 | 0 | 32 | 31     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 7                                                               | 1  | 4 | 40  | 40  | 8  | 11 | 4 | 29  | 29  | 9  | 6  | 5             | 48  | 48  | 5  | 1  | 1  | 12  | 11  | 8  | 11 | 0 | 18 | 18     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 7                                                               | 1  | 4 | 14  | 14  | 5  | 11 | 4 | 34  | 36  | 0  | 6  | 5             | 51  | 50  | 5  | 1  | 1  | 9   | 9   | 5  | 11 | 0 | 32 | 31     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 0                                                               | 1  | 4 | 89  | 90  | 7  | 11 | 4 | 32  | 33  | 8  | 6  | 5             | 49  | 49  | 4  | 1  | 1  | 33  | 35  | 2  | 12 | 0 | 23 | 24     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 0                                                               | 2  | 4 | 323 | 345 | 9  | 11 | 4 | 19  | 43  | 4  | 6  | 5             | 44  | 44  | 9  | 1  | 0  | 39  | 38  | 12 | 12 | 0 | 18 | 17     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2                                                               | 4  | 4 | 34  | 34  | 2  | 12 | 4 | 14  | 13  | 3  | 7  | 5             | 31  | 31  | 2  | 2  | 2  | 111 | 113 | 4  | 12 | 0 | 23 | 23     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2                                                               | 4  | 4 | 260 | 249 | 6  | 12 | 4 | 42  | 42  | 5  | 7  | 5             | 54  | 55  | 4  | 2  | 2  | 42  | 43  | 10 | 12 | 0 | 24 | 23     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 6                                                               | 2  | 4 | 100 | 99  | 8  | 12 | 4 | 21  | 21  | 1  | 6  | 5             | 45  | 45  | 8  | 2  | 2  | 16  | 15  | 3  | 13 | 0 | 17 | 16     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 6                                                               | 2  | 4 | 82  | 80  | 10 | 12 | 4 | 33  | 32  | 9  | 7  | 5             | 53  | 52  | 8  | 2  | 2  | 17  | 16  | 3  | 13 | 0 | 17 | 16     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 10                                                              | 2  | 4 | 99  | 99  | 3  | 13 | 4 | 28  | 26  | 0  | 8  | 5             | 57  | 59  | 10 | 2  | 2  | 17  | 16  | 1  | 14 | 0 | 12 | 14     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 1                                                               | 3  | 4 | 20  | 18  | 7  | 13 | 4 | 20  | 22  | 2  | 8  | 4             | 57  | 57  | 2  | 3  | 3  | 21  | 23  | 1  | 14 | 0 | 11 | 10     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3                                                               | 4  | 4 | 76  | 76  | 4  | 13 | 4 | 12  | 12  | 4  | 8  | 5             | 48  | 45  | 3  | 3  | 3  | 23  | 25  | 4  | 14 | 0 | 11 | 10     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 4                                                               | 4  | 4 | 76  | 76  | 2  | 14 | 4 | 42  | 43  | 6  | 8  | 5             | 21  | 21  | 5  | 3  | 3  | 17  | 16  | 6  | 14 | 0 | 18 | 18     |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

| OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR E K F T C C |    |   |     |     |    |    |   |     |     | UEBERSTRUKTUR |    |    |     |     |    |    |    |     |     | PAGE 7 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|-----------------------------------------------------------|----|---|-----|-----|----|----|---|-----|-----|---------------|----|----|-----|-----|----|----|----|-----|-----|--------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| H                                                         | K  | L | FO  | FC  | H  | K  | L | FO  | FC  | H             | K  | L  | FO  | FC  | H  | K  | L  | FO  | FC  | H      | K  | L  | FO | FC | H  | K  | L  | FO | FC |
| 1                                                         | 15 | 6 | 20  | 21  | 1  | 11 | 7 | 11  | 12  | 6             | 6  | 8  | 75  | 72  | 4  | 4  | 9  | 92  | 92  | 7      | 1  | 10 | 14 | 17 | 7  | 1  | 10 | 14 | 17 |
| 1                                                         | 1  | 7 | 19  | 30  | 3  | 11 | 7 | 40  | 42  | 8             | 6  | 8  | 36  | 36  | 6  | 4  | 9  | 10  | 11  | 9      | 1  | 10 | 10 | 9  | 1  | 10 | 10 | 9  | 10 |
| 3                                                         | 1  | 7 | 13  | 12  | 5  | 11 | 7 | 11  | 14  | 10            | 6  | 8  | 16  | 18  | 4  | 6  | 9  | 31  | 35  | 0      | 2  | 10 | 15 | 45 | 0  | 2  | 10 | 15 | 45 |
| 5                                                         | 1  | 7 | 20  | 18  | 7  | 11 | 7 | 26  | 27  | 1             | 7  | 8  | 29  | 33  | 10 | 4  | 9  | 42  | 38  | 2      | 2  | 10 | 23 | 25 | 2  | 2  | 10 | 23 | 25 |
| 9                                                         | 1  | 7 | 7   | 7   | 0  | 12 | 7 | 38  | 39  | 3             | 7  | 8  | 11  | 12  | 1  | 5  | 9  | 31  | 32  | 4      | 2  | 10 | 38 | 38 | 4  | 2  | 10 | 38 | 38 |
| 9                                                         | 1  | 7 | 45  | 45  | 2  | 12 | 7 | 31  | 34  | 5             | 7  | 8  | 28  | 28  | 3  | 5  | 9  | 37  | 35  | 6      | 2  | 10 | 16 | 18 | 6  | 2  | 10 | 16 | 18 |
| 0                                                         | 2  | 7 | 51  | 51  | 4  | 12 | 7 | 13  | 13  | 0             | 7  | 8  | 32  | 33  | 5  | 5  | 9  | 38  | 39  | 8      | 2  | 10 | 28 | 28 | 8  | 2  | 10 | 28 | 28 |
| 2                                                         | 2  | 7 | 29  | 30  | 8  | 12 | 7 | 44  | 44  | 0             | 8  | 8  | 89  | 90  | 7  | 5  | 9  | 15  | 15  | 10     | 2  | 10 | 29 | 29 | 10 | 2  | 10 | 29 | 29 |
| 4                                                         | 2  | 7 | 158 | 161 | 1  | 13 | 7 | 25  | 23  | 2             | 8  | 8  | 94  | 96  | 9  | 5  | 9  | 11  | 11  | 1      | 3  | 10 | 10 | 10 | 1  | 3  | 10 | 10 | 10 |
| 6                                                         | 2  | 7 | 69  | 70  | 5  | 13 | 7 | 13  | 14  | 4             | 8  | 8  | 22  | 23  | 0  | 6  | 9  | 11  | 12  | 3      | 3  | 10 | 10 | 12 | 3  | 3  | 10 | 10 | 12 |
| 8                                                         | 2  | 7 | 101 | 97  | 7  | 13 | 7 | 19  | 19  | 3             | 9  | 8  | 10  | 12  | 2  | 6  | 9  | 37  | 36  | 5      | 3  | 10 | 19 | 19 | 5  | 3  | 10 | 19 | 19 |
| 1                                                         | 3  | 7 | 25  | 25  | 0  | 14 | 7 | 17  | 19  | 5             | 9  | 8  | 16  | 17  | 4  | 6  | 9  | 88  | 86  | 7      | 3  | 10 | 16 | 18 | 7  | 3  | 10 | 16 | 18 |
| 3                                                         | 3  | 7 | 34  | 35  | 2  | 14 | 7 | 24  | 23  | 0             | 9  | 8  | 27  | 27  | 4  | 6  | 9  | 14  | 17  | 9      | 3  | 10 | 26 | 26 | 9  | 3  | 10 | 26 | 26 |
| 1                                                         | 3  | 7 | 27  | 27  | 4  | 14 | 7 | 35  | 37  | 9             | 9  | 8  | 28  | 28  | 8  | 6  | 9  | 44  | 44  | 0      | 4  | 10 | 15 | 15 | 0  | 4  | 10 | 15 | 15 |
| 7                                                         | 3  | 7 | 43  | 44  | 3  | 15 | 7 | 20  | 18  | 0             | 10 | 8  | 28  | 31  | 10 | 6  | 9  | 8   | 11  | 2      | 4  | 10 | 36 | 37 | 2  | 4  | 10 | 36 | 37 |
| 0                                                         | 3  | 7 | 28  | 27  | 0  | 0  | 8 | 85  | 91  | 2             | 10 | 8  | 49  | 46  | 1  | 7  | 9  | 49  | 52  | 4      | 4  | 10 | 19 | 20 | 4  | 4  | 10 | 19 | 20 |
| 0                                                         | 4  | 7 | 272 | 276 | 2  | 0  | 8 | 205 | 219 | 4             | 10 | 8  | 43  | 44  | 5  | 7  | 9  | 7   | 8   | 8      | 4  | 10 | 38 | 37 | 8  | 4  | 10 | 38 | 37 |
| 2                                                         | 4  | 7 | 20  | 21  | 4  | 0  | 8 | 37  | 38  | 8             | 10 | 8  | 82  | 83  | 7  | 7  | 9  | 16  | 17  | 8      | 4  | 10 | 22 | 21 | 8  | 4  | 10 | 22 | 21 |
| 4                                                         | 4  | 7 | 13  | 12  | 6  | 0  | 8 | 51  | 48  | 8             | 10 | 8  | 11  | 12  | 9  | 7  | 9  | 22  | 20  | 1      | 5  | 10 | 18 | 17 | 1  | 5  | 10 | 18 | 17 |
| 8                                                         | 4  | 7 | 76  | 75  | 10 | 0  | 8 | 93  | 91  | 8             | 11 | 8  | 16  | 18  | 4  | 8  | 9  | 32  | 33  | 5      | 5  | 10 | 25 | 24 | 5  | 5  | 10 | 25 | 24 |
| 10                                                        | 4  | 7 | 42  | 45  | 1  | 1  | 8 | 14  | 17  | 5             | 11 | 8  | 28  | 27  | 8  | 8  | 9  | 15  | 17  | 7      | 5  | 10 | 17 | 17 | 7  | 5  | 10 | 17 | 17 |
| 1                                                         | 5  | 7 | 37  | 37  | 3  | 1  | 8 | 27  | 27  | 7             | 11 | 8  | 18  | 20  | 1  | 9  | 9  | 26  | 25  | 9      | 5  | 10 | 24 | 22 | 9  | 5  | 10 | 24 | 22 |
| 5                                                         | 5  | 7 | 47  | 46  | 5  | 1  | 8 | 25  | 25  | 0             | 11 | 8  | 16  | 17  | 3  | 9  | 9  | 15  | 16  | 0      | 6  | 10 | 53 | 55 | 0  | 6  | 10 | 53 | 55 |
| 7                                                         | 5  | 7 | 20  | 19  | 7  | 1  | 8 | 27  | 27  | 0             | 12 | 8  | 20  | 23  | 5  | 9  | 9  | 14  | 14  | 4      | 6  | 10 | 46 | 45 | 4  | 6  | 10 | 46 | 45 |
| 0                                                         | 6  | 7 | 27  | 26  | 9  | 2  | 8 | 58  | 59  | 9             | 12 | 8  | 28  | 28  | 9  | 12 | 8  | 25  | 22  | 6      | 6  | 10 | 22 | 22 | 6  | 6  | 10 | 22 | 22 |
| 0                                                         | 6  | 7 | 90  | 93  | 0  | 2  | 8 | 84  | 85  | 0             | 12 | 8  | 13  | 15  | 0  | 10 | 9  | 51  | 51  | 8      | 6  | 10 | 19 | 21 | 8  | 6  | 10 | 19 | 21 |
| 2                                                         | 6  | 7 | 14  | 14  | 2  | 2  | 8 | 111 | 114 | 1             | 13 | 8  | 9   | 9   | 7  | 2  | 10 | 35  | 36  | 1      | 7  | 10 | 53 | 56 | 1  | 7  | 10 | 53 | 56 |
| 4                                                         | 6  | 7 | 157 | 160 | 81 | 2  | 8 | 130 | 137 | 8             | 10 | 8  | 38  | 41  | 3  | 10 | 9  | 25  | 25  | 4      | 8  | 10 | 16 | 16 | 4  | 8  | 10 | 16 | 16 |
| 8                                                         | 6  | 7 | 28  | 25  | 6  | 2  | 8 | 143 | 143 | 5             | 13 | 8  | 25  | 26  | 6  | 10 | 9  | 14  | 15  | 5      | 7  | 10 | 12 | 14 | 5  | 7  | 10 | 12 | 14 |
| 8                                                         | 6  | 7 | 90  | 85  | 8  | 2  | 8 | 17  | 17  | 0             | 14 | 8  | 24  | 25  | 1  | 11 | 9  | 28  | 25  | 7      | 7  | 10 | 23 | 24 | 7  | 7  | 10 | 23 | 24 |
| 1                                                         | 7  | 7 | 26  | 26  | 10 | 3  | 8 | 42  | 41  | 2             | 12 | 8  | 18  | 18  | 3  | 11 | 9  | 18  | 18  | 8      | 8  | 10 | 18 | 18 | 8  | 8  | 10 | 18 | 18 |
| 3                                                         | 7  | 7 | 28  | 29  | 3  | 3  | 8 | 26  | 28  | 4             | 14 | 3  | 42  | 44  | 5  | 11 | 9  | 19  | 21  | 2      | 8  | 10 | 61 | 62 | 2  | 8  | 10 | 61 | 62 |
| 7                                                         | 7  | 7 | 13  | 13  | 5  | 3  | 8 | 17  | 17  | 1             | 15 | 3  | 22  | 22  | 7  | 11 | 9  | 12  | 15  | 4      | 8  | 10 | 12 | 9  | 4  | 8  | 10 | 12 | 9  |
| 0                                                         | 7  | 7 | 15  | 16  | 6  | 3  | 8 | 13  | 12  | 1             | 1  | 6  | 16  | 16  | 0  | 12 | 9  | 42  | 42  | 6      | 8  | 10 | 19 | 19 | 6  | 8  | 10 | 19 | 19 |
| 2                                                         | 8  | 7 | 39  | 39  | 9  | 3  | 8 | 15  | 15  | 3             | 1  | 9  | 26  | 27  | 2  | 12 | 9  | 42  | 42  | 5      | 9  | 10 | 15 | 16 | 5  | 9  | 10 | 15 | 16 |
| 4                                                         | 8  | 7 | 68  | 67  | 0  | 4  | 8 | 88  | 86  | 5             | 1  | 9  | 11  | 11  | 4  | 12 | 9  | 16  | 15  | 1      | 9  | 10 | 26 | 27 | 1  | 9  | 10 | 26 | 27 |
| 4                                                         | 8  | 7 | 46  | 44  | 2  | 4  | 8 | 85  | 87  | 7             | 1  | 9  | 26  | 27  | 6  | 12 | 9  | 17  | 15  | 3      | 9  | 10 | 35 | 35 | 3  | 9  | 10 | 35 | 35 |
| 6                                                         | 8  | 7 | 132 | 130 | 30 | 5  | 8 | 120 | 119 | 8             | 1  | 12 | 32  | 33  | 4  | 13 | 9  | 24  | 25  | 5      | 9  | 10 | 15 | 16 | 5  | 9  | 10 | 15 | 16 |
| 1                                                         | 8  | 7 | 13  | 13  | 8  | 4  | 8 | 24  | 24  | 2             | 2  | 9  | 44  | 45  | 3  | 13 | 9  | 29  | 30  | 2      | 10 | 10 | 10 | 12 | 2  | 10 | 10 | 10 | 12 |
| 1                                                         | 9  | 7 | 10  | 11  | 10 | 4  | 8 | 12  | 11  | 2             | 2  | 9  | 91  | 91  | 5  | 13 | 9  | 24  | 24  | 4      | 10 | 10 | 12 | 13 | 4  | 10 | 10 | 12 | 13 |
| 5                                                         | 9  | 7 | 22  | 22  | 5  | 5  | 8 | 18  | 17  | 4             | 12 | 9  | 58  | 56  | 0  | 10 | 10 | 29  | 24  | 6      | 8  | 10 | 16 | 15 | 6  | 8  | 10 | 16 | 15 |
| 7                                                         | 9  | 7 | 40  | 42  | 3  | 5  | 8 | 40  | 41  | 8             | 2  | 9  | 56  | 54  | 2  | 0  | 10 | 100 | 101 | 1      | 11 | 10 | 29 | 29 | 1  | 11 | 10 | 29 | 29 |
| 9                                                         | 9  | 7 | 11  | 13  | 5  | 5  | 8 | 42  | 42  | 1             | 3  | 9  | 22  | 21  | 4  | 0  | 10 | 29  | 29  | 3      | 11 | 10 | 19 | 19 | 3  | 11 | 10 | 19 | 19 |
| 2                                                         | 10 | 7 | 39  | 38  | 8  | 5  | 8 | 19  | 19  | 2             | 5  | 9  | 9   | 8   | 6  | 10 | 86 | 84  | 7   | 11     | 10 | 17 | 17 | 7  | 11 | 10 | 17 | 17 |    |
| 4                                                         | 10 | 7 | 46  | 44  | 9  | 5  | 8 | 12  | 10  | 7             | 3  | 9  | 32  | 33  | 8  | 0  | 10 | 18  | 17  | 2      | 12 | 8  | 28 | 27 | 2  | 12 | 8  | 28 | 27 |
| 11                                                        | 13 | 7 | 76  | 76  | 4  | 6  | 8 | 115 | 117 | 0             | 4  | 9  | 152 | 160 | 10 | 0  | 10 | 65  | 65  | 1      | 1  | 11 | 17 | 17 | 1  | 1  | 11 | 17 | 17 |
| 11                                                        | 13 | 7 | 20  | 20  | 2  | 6  | 8 | 86  | 87  | 2             | 4  | 9  | 39  | 41  | 3  | 1  | 10 | 17  | 17  | 3      | 1  | 11 | 18 | 18 | 3  | 1  | 11 | 18 | 18 |

| OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR E K F T C C |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    | UEBERSTRUKTUR |    |    |   |    |    |    |    |   |    |    |    | PAGE 8 |   |   |    |    |    |
|-----------------------------------------------------------|----|----|-----|-----|----|----|----|----|----|----|----|---------------|----|----|---|----|----|----|----|---|----|----|----|--------|---|---|----|----|----|
| H                                                         | K  | L  | FO  | FC  | H  | K  | L  | FO | FC | H  | K  | L             | FO | FC | H | K  | L  | FO | FC | H | K  | L  | FO | FC     | H | K | L  | FO | FC |
| 5                                                         | 1  | 11 | 7   | 9   | 4  | 10 | 11 | 43 | 43 | 4  | 6  | 12            | 45 | 45 | 6 | 6  | 13 | 16 | 16 | 3 | 1  | 15 | 17 | 19     | 3 | 1 | 15 | 17 | 19 |
| 7                                                         | 1  | 11 | 21  | 19  | 4  | 10 | 11 | 14 | 13 | 6  | 6  | 12            | 37 | 36 | 8 | 6  | 13 | 12 | 14 | 2 | 2  | 15 | 40 | 40     | 2 | 2 | 15 | 40 | 40 |
| 2                                                         | 1  | 11 | 71  | 70  | 6  | 10 | 11 | 37 | 37 | 8  | 6  | 12            | 32 | 34 | 1 | 7  | 13 | 16 | 16 | 4 | 2  | 15 | 15 | 16     | 4 | 2 | 15 | 15 | 16 |
| 2                                                         | 2  | 11 | 47  | 46  | 5  | 11 | 11 | 23 | 24 | 3  | 7  | 12            | 15 | 14 | 3 | 7  | 13 | 19 | 21 | 6 | 2  | 15 | 21 | 20     | 6 | 2 | 15 | 21 | 20 |
| 4                                                         | 2  | 11 | 59  | 59  | 5  | 12 | 11 | 15 | 13 | 5  | 7  | 12            | 26 | 29 | 2 | 8  | 13 | 16 | 18 | 3 | 3  | 15 | 11 | 10     | 3 | 3 | 15 | 11 | 10 |
| 2                                                         | 2  | 11 | 29  | 31  | 1  | 13 | 11 | 35 | 12 | 7  | 7  | 12            | 10 | 9  | 6 | 8  | 13 | 10 | 11 | 0 | 4  | 15 | 32 | 31     | 0 | 4 | 15 | 32 | 31 |
| 8                                                         | 2  | 11 | 34  | 35  | 0  | 12 | 12 | 77 | 77 | 0  | 8  | 12            | 45 | 44 | 1 | 9  | 13 | 24 | 23 | 2 | 4  | 15 | 21 | 22     | 2 | 4 | 15 | 21 | 22 |
| 10                                                        | 2  | 11 | 18  | 19  | 2  | 0  | 12 | 58 | 57 | 2  | 8  | 12            | 22 | 23 | 5 | 9  | 13 | 9  | 12 | 4 | 4  | 15 | 38 | 38     | 4 | 4 | 15 | 38 | 38 |
| 1                                                         | 3  | 11 | 11  | 13  | 4  | 0  | 12 | 16 | 16 | 4  | 8  | 12            | 23 | 22 | 0 | 10 | 13 | 31 | 31 | 6 | 4  | 15 | 15 | 14     | 6 | 4 | 15 | 15 | 14 |
| 3                                                         | 3  | 11 | 16  | 17  | 6  | 0  | 12 | 54 | 53 | 6  | 8  | 12            | 39 | 37 | 2 | 10 | 13 | 22 | 24 | 0 | 6  | 15 | 28 | 27     | 0 | 6 | 15 | 28 | 27 |
| 7                                                         | 3  | 11 | 72  | 70  | 10 | 1  | 12 | 17 | 17 | 4  | 10 | 13            | 37 | 38 | 4 | 10 | 13 | 15 | 16 | 2 | 6  | 15 | 27 | 27     | 2 | 6 | 15 | 27 | 27 |
| 7                                                         | 3  | 11 | 16  | 18  | 1  | 1  | 12 | 13 | 12 | 2  | 10 | 12            | 37 | 38 | 1 | 11 | 13 | 15 | 15 | 2 | 5  | 15 | 15 | 14     | 2 | 5 | 15 | 15 | 14 |
| 5                                                         | 3  | 11 | 36  | 36  | 3  | 1  | 12 | 15 | 14 | 4  | 10 | 12            | 30 | 32 | 4 | 0  | 14 | 22 | 23 | 0 | 8  | 15 | 28 | 30     | 0 | 8 | 15 | 28 | 30 |
| 5                                                         | 3  | 11 | 57  | 56  | 5  | 1  | 12 | 23 | 23 | 6  | 9  | 12            | 19 | 18 | 6 | 0  | 14 | 17 | 17 | 2 | 7  | 15 | 18 | 18     | 2 | 7 | 15 | 18 | 18 |
| 2                                                         | 4  | 11 | 73  | 71  | 7  | 1  | 12 | 23 | 24 | 3  | 11 | 12            | 20 | 20 | 4 | 0  | 14 | 22 | 23 | 0 | 8  | 15 | 28 | 30     | 0 | 8 | 15 | 28 | 30 |
| 4                                                         | 4  | 11 | 48  | 49  | 9  | 1  | 12 | 15 | 16 | 1  | 1  | 13            | 12 | 12 | 8 | 0  | 14 | 23 | 22 | 2 | 0  | 16 | 24 | 22     | 2 | 0 | 16 | 24 | 22 |
| 10                                                        | 4  | 11 | 72  | 72  | 12 | 1  | 12 | 23 | 23 | 1  | 1  | 13            | 15 | 15 | 0 | 2  | 14 | 18 | 17 | 4 | 0  | 16 | 11 | 11     | 4 | 0 | 16 | 11 | 11 |
| 1                                                         | 5  | 11 | 37  | 38  | 4  | 2  | 12 | 18 | 18 | 7  | 1  | 13            | 14 | 14 | 2 | 0  | 14 | 18 | 17 | 4 | 0  | 16 | 11 | 11     | 4 | 0 | 16 | 11 | 11 |
| 1                                                         | 5  | 11 | 13  | 13  | 6  | 2  | 12 | 57 | 59 | 0  | 2  | 13            | 46 | 44 | 4 | 2  | 14 | 28 | 27 | 3 | 1  | 16 | 10 | 10     | 3 | 1 | 16 | 10 | 10 |
| 5                                                         | 5  | 11 | 8   | 8   | 1  | 2  | 12 | 53 | 51 | 5  | 2  | 13            | 24 | 23 | 6 | 2  | 14 | 24 | 24 | 2 | 2  | 16 | 41 | 40     | 2 | 2 | 16 | 41 | 40 |
| 7                                                         | 5  | 11 | 19  | 19  | 1  | 3  | 12 | 26 | 25 | 5  | 2  | 13            | 14 | 13 | 8 | 2  | 14 | 24 | 24 | 2 | 2  | 16 | 41 | 40     | 2 | 2 | 16 | 41 | 40 |
| 0                                                         | 6  | 11 | 113 | 115 | 5  | 3  | 12 | 26 | 25 | 0  | 6  | 13            | 34 | 34 | 0 | 3  | 14 | 12 | 12 | 1 | 3  | 16 | 16 | 15     | 1 | 3 | 16 | 16 | 15 |
| 2                                                         | 6  | 11 | 14  | 15  | 7  | 3  | 12 | 11 | 11 | 9  | 1  | 13            | 12 | 10 | 5 | 4  | 14 | 9  | 9  | 5 | 3  | 16 | 8  | 8      | 5 | 3 | 16 | 8  | 8  |
| 2                                                         | 6  | 11 | 75  | 77  | 0  | 4  | 12 | 71 | 71 | 23 | 9  | 13            | 24 | 23 | 2 | 5  | 14 | 27 | 26 | 2 | 4  | 16 | 17 | 17     | 2 | 4 | 16 | 17 | 17 |
| 8                                                         | 6  | 11 | 33  | 32  | 0  | 4  | 12 | 40 | 41 | 0  | 7  | 13            | 9  | 6  | 1 | 14 | 12 | 12 | 4  | 4 | 16 | 17 | 17 | 17     | 4 | 4 | 16 | 17 | 17 |
| 10                                                        | 6  | 11 | 26  | 26  | 2  | 4  | 12 | 13 | 14 | 2  | 4  | 13            | 30 | 32 | 7 | 5  | 14 | 11 | 9  | 0 | 2  | 16 | 32 | 29     | 0 | 2 | 16 | 32 | 29 |
| 3                                                         | 7  | 11 | 14  | 15  | 6  | 4  | 12 | 21 | 23 | 4  | 4  | 13            | 14 | 12 | 2 | 6  | 14 | 20 | 20 | 1 | 1  | 17 | 16 | 16     | 1 | 1 | 17 | 16 | 16 |
| 5                                                         | 7  | 11 | 27  | 28  | 8  | 4  | 12 | 13 | 14 | 8  | 4  | 13            | 28 | 26 | 2 | 8  | 14 | 27 | 26 | 2 | 1  | 17 | 30 | 30     | 2 | 1 | 17 | 30 | 30 |
| 6                                                         | 7  | 11 | 18  | 21  | 5  | 5  | 12 | 18 | 19 | 1  | 5  | 13            | 20 | 18 | 0 | 8  | 14 | 24 | 24 | 1 | 2  | 17 | 11 | 11     | 1 | 2 | 17 | 11 | 11 |
| 6                                                         | 7  | 11 | 22  | 21  | 3  | 5  | 12 | 21 | 21 | 2  | 5  | 13            | 19 | 18 | 0 | 8  | 14 | 24 | 24 | 1 | 2  | 17 | 11 | 11     | 1 | 2 | 17 | 11 | 11 |
| 8                                                         | 8  | 11 | 21  | 21  | 2  | 5  | 12 | 9  | 8  | 0  | 6  | 13            | 28 | 30 | 2 | 10 | 14 | 19 | 14 | 0 | 4  | 17 | 18 | 20     | 0 | 4 | 17 | 18 | 20 |
| 0                                                         | 10 | 11 | 10  | 10  | 2  | 6  | 12 | 44 | 43 | 4  | 6  | 13            | 57 | 57 | 2 | 10 | 14 | 15 | 14 | 0 | 0  | 18 | 42 | 37     | 0 | 0 | 18 | 42 | 37 |

E.2. Tetrabutylammonium-N-thioformyldithiocarbamate

| OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR E TFOIC P -1 |    |    |     |     |    |     |   |    |     |    |    | PAGE 1 |    |     |
|------------------------------------------------------------|----|----|-----|-----|----|-----|---|----|-----|----|----|--------|----|-----|
| H                                                          | K  | L  | FO  | FC  | H  | K   | L | FO | FC  | H  | K  | L      | FO | FC  |
| 11                                                         | 0  | 1  | 6   | -5  | 9  | -5  | 1 | 6  | 6   | 8  | -1 | 1      | 10 | 10  |
| -11                                                        | 0  | 2  | 7   | 6   | -9 | 5   | 1 | 8  | 7   | 8  | -1 | 7      | 24 | -24 |
| -11                                                        | -1 | 1  | 6   | 6   | -9 | -5  | 1 | 6  | -6  | 8  | -1 | 6      | 13 | -13 |
| 11                                                         | -1 | 3  | 7   | -8  | 9  | -6  | 5 | 6  | 7   | 8  | -1 | 4      | 11 | 6   |
| -11                                                        | -1 | 4  | 7   | -8  | 9  | -6  | 5 | 10 | 10  | 8  | -1 | 2      | 8  | 6   |
| 11                                                         | -1 | 8  | 6   | -4  | -9 | 6   | 0 | 9  | -9  | -8 | 1  | 0      | 11 | -12 |
| -11                                                        | -2 | 1  | 6   | 6   | -9 | 6   | 3 | 6  | 7   | -8 | 1  | 1      | 8  | -8  |
| -11                                                        | -3 | 4  | 5   | 1   | -9 | 7   | 0 | 5  | 5   | -8 | 1  | 3      | 8  | 9   |
| -11                                                        | -4 | 9  | 5   | 2   | -9 | 7   | 2 | 8  | -7  | -8 | 0  | 3      | 6  | -6  |
| -11                                                        | 5  | 0  | 9   | 9   | -9 | 8   | 3 | 5  | 3   | 8  | 0  | 2      | 13 | 13  |
| 10                                                         | -9 | 4  | 5   | 1   | -8 | 11  | 3 | 6  | 4   | -8 | 0  | 3      | 1  | 12  |
| -10                                                        | 7  | 2  | 5   | 4   | -8 | 8   | 3 | 5  | -5  | 8  | 0  | 4      | 14 | -14 |
| -10                                                        | 6  | 3  | 6   | -6  | -8 | 8   | 0 | 7  | 7   | 8  | 0  | 5      | 9  | -8  |
| 10                                                         | -6 | 3  | 5   | -5  | 8  | -8  | 2 | 7  | -8  | 8  | 0  | 6      | 15 | 16  |
| 10                                                         | -6 | 5  | 6   | 6   | -8 | -7  | 6 | 5  | -1  | -7 | 1  | 12     | 11 | -7  |
| 10                                                         | -6 | 6  | 7   | 5   | 8  | -7  | 5 | 9  | -9  | 8  | 0  | 8      | 15 | -14 |
| 10                                                         | -3 | 6  | 10  | -10 | 8  | -7  | 5 | 6  | 7   | 7  | 0  | 13     | 5  | 5   |
| -10                                                        | -1 | 5  | 8   | 10  | 8  | -7  | 2 | 15 | 14  | 7  | 0  | 10     | 7  | -8  |
| -10                                                        | -2 | 1  | 5   | -5  | 8  | -7  | 1 | 6  | 5   | 7  | 0  | 9      | 6  | 6   |
| -10                                                        | -2 | 3  | 5   | -6  | -8 | 7   | 0 | 7  | -7  | 7  | 0  | 8      | 10 | 10  |
| -10                                                        | -2 | 4  | 6   | -7  | -8 | 7   | 1 | 5  | -6  | 7  | 0  | 7      | 9  | 8   |
| -10                                                        | -1 | 3  | 6   | 5   | -8 | 6   | 8 | 5  | -6  | 7  | 0  | 6      | 7  | -7  |
| -10                                                        | -1 | 9  | 9   | -9  | -8 | 6   | 5 | 5  | 6   | 7  | 0  | 4      | 8  | -8  |
| -10                                                        | -1 | 4  | 5   | 1   | -8 | 6   | 1 | 6  | 6   | 7  | 0  | 3      | 19 | 19  |
| -10                                                        | 0  | 3  | 6   | 8   | -8 | 5   | 8 | 6  | 7   | 7  | 0  | 2      | 9  | 10  |
| 10                                                         | 0  | 2  | 4   | -8  | -8 | 5   | 5 | 5  | -3  | 7  | 0  | 1      | 11 | -10 |
| 10                                                         | 0  | 7  | 6   | 8   | -8 | -5  | 2 | 11 | 11  | -7 | 1  | 6      | 7  | 8   |
| -10                                                        | 0  | 1  | 5   | -6  | -8 | -10 | 5 | 5  | -4  | -7 | 1  | 5      | 12 | 5   |
| 10                                                         | 0  | 11 | 5   | 4   | -8 | 5   | 7 | 4  | -2  | -7 | 1  | 4      | 5  | -6  |
| 9                                                          | 0  | 4  | 14  | -15 | -8 | 4   | 6 | 5  | 4   | -7 | 1  | 3      | 9  | -10 |
| 9                                                          | 0  | 3  | 10  | 15  | -8 | 4   | 0 | 11 | 13  | -7 | 1  | 4      | 15 | -15 |
| -9                                                         | 1  | 5  | 8   | -11 | -8 | -7  | 2 | 15 | 14  | -7 | 1  | 0      | 9  | 9   |
| -9                                                         | 0  | 1  | 7   | -8  | 8  | -4  | 3 | 17 | -17 | -7 | 1  | 1      | 10 | 10  |
| -9                                                         | 0  | 3  | 7   | 9   | 8  | -4  | 4 | 5  | -9  | -7 | 1  | 3      | 24 | -24 |
| -9                                                         | -1 | 5  | 8   | -9  | 8  | -1  | 4 | 8  | 8   | -7 | 1  | 4      | 15 | -15 |
| -9                                                         | -1 | 3  | 7   | -7  | 8  | -3  | 7 | 6  | 7   | -7 | 1  | 6      | 16 | 15  |
| -9                                                         | -1 | 2  | 8   | -6  | 8  | -3  | 3 | 9  | 8   | -7 | 1  | 7      | 8  | 9   |
| -9                                                         | -1 | 0  | 11  | 12  | -8 | 3   | 0 | 5  | -5  | -7 | 1  | 7      | 6  | -7  |
| -9                                                         | -1 | 4  | 7   | 8   | -8 | 3   | 0 | 5  | -5  | -7 | -1 | 7      | 10 | 10  |
| -9                                                         | -1 | 5  | 9   | -9  | -8 | 3   | 2 | 16 | 16  | -7 | -2 | 9      | 10 | 10  |
| -9                                                         | -1 | 6  | 8   | 9   | -8 | 2   | 4 | 6  | 5   | -7 | -2 | 8      | 8  | -8  |
| -9                                                         | -2 | 3  | 5   | 8   | -8 | 2   | 3 | 7  | -6  | -7 | -2 | 6      | 17 | -16 |
| -9                                                         | -2 | 13 | 13  | -8  | -8 | 2   | 2 | 7  | -7  | -7 | -2 | 5      | 12 | -12 |
| -9                                                         | -2 | 1  | 8   | -8  | -8 | 2   | 1 | 5  | 5   | -7 | -2 | 4      | 8  | -7  |
| -9                                                         | -2 | 9  | 10  | -8  | -8 | 2   | 0 | 7  | 7   | -7 | -2 | 5      | 4  | -4  |
| -9                                                         | -3 | 1  | 12  | 13  | -8 | -2  | 1 | 8  | 3   | -7 | -2 | 0      | 15 | -15 |
| -9                                                         | -3 | 14 | -14 | -8  | -8 | 2   | 2 | 8  | -10 | -7 | -2 | 1      | 18 | -19 |
| -9                                                         | -4 | 5  | 9   | -9  | 8  | -2  | 9 | 5  | -4  | -7 | -2 | 3      | 12 | 14  |

| OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR E TFOIC P -1 |   |   |    |     |    |   |    |    |     |    |    |    |    | PAGE 2 |    |
|------------------------------------------------------------|---|---|----|-----|----|---|----|----|-----|----|----|----|----|--------|----|
| H                                                          | K | L | FO | FC  | H  | K | L  | FO | FC  | H  | K  | L  | FO | FC     |    |
| -6                                                         | 4 | 6 | 10 | 16  | 6  | 0 | 3  | 40 | -39 | -5 | 3  | 8  | 9  | -10    | -5 |
| -6                                                         | 4 | 4 | 3  | 6   | 0  | 5 | 16 | 17 | -5  | -5 | 3  | 8  | 14 | 15     | -5 |
| -6                                                         | 4 | 6 | 8  | -8  | 6  | 0 | 6  | 6  | 4   | -5 | -3 | 4  | 21 | -20    | -5 |
| -6                                                         | 4 | 7 | 12 | -11 | 6  | 0 | 7  | 16 | -16 | -5 | -3 | 5  | 5  | -6     | -5 |
| -6                                                         | 3 | 6 | 14 | -13 | 5  | 0 | 12 | 9  | 10  | -5 | -3 | 2  | 8  | 8      | -5 |
| -6                                                         | 3 | 7 | 12 | -12 | 5  | 0 | 13 | 6  | -4  | -5 | -3 | 1  | 26 | 26     | -5 |
| -6                                                         | 3 | 6 | 13 | -13 | 5  | 0 | 12 | 6  | -6  | -5 | -3 | 0  | 18 | 18     | -5 |
| -6                                                         | 3 | 5 | 15 | -14 | 5  | 0 | 8  | 14 | 14  | -5 | -3 | 3  | 14 | -14    | -5 |
| -6                                                         | 3 | 2 | 10 | -10 | 5  | 0 | 4  | 5  | -5  | -5 | -3 | 4  | 8  | -8     | -5 |
| -6                                                         | 3 | 0 | 10 | -10 | 5  | 0 | 4  | 5  | -5  | -5 | -3 | 5  | 17 | 16     | -5 |
| -6                                                         | 3 | 1 | 20 | -20 | 5  | 0 | 3  | 24 | 24  | -5 | -3 | 6  | 23 | 23     | -5 |
| -6                                                         | 3 | 2 | 5  | 7   | 5  | 0 | 2  | 10 | 20  | -5 | -3 | 8  | 11 | -11    | -5 |
| -6                                                         | 3 | 3 | 16 | 17  | 5  | 0 | 1  | 5  | 5   | -5 | -3 | 9  | 7  | -8     | -5 |
| -6                                                         | 3 | 4 | 5  | 6   | 5  | 0 | 0  | 23 | -24 | -5 | -4 | 8  | 11 | 10     | -5 |
| -6                                                         | 3 | 5 | 8  | -8  | 5  | 0 | 1  | 26 | -4  | -5 | -4 | 6  | 17 | -16    | -5 |
| -6                                                         | 3 | 6 | 8  | -8  | 5  | 0 | 2  | 8  | 8   | -5 | -4 | 5  | 10 | -10    | -5 |
| -6                                                         | 2 | 6 | 8  | -8  | -5 | 0 | 3  | 15 | 16  | -5 | -4 | 4  | 7  | -6     | -5 |
| -6                                                         | 2 | 4 | 8  | -8  | -5 | 0 | 4  | 6  | -6  | -5 | -4 | 3  | 8  | -9     | -5 |
| -6                                                         | 2 | 2 | 16 | -16 | 5  | 0 | 5  | 5  | -9  | -5 | -4 | 2  | 12 | 12     | -5 |
| -6                                                         | 2 | 2 | 7  | 7   | -5 | 0 | 7  | 4  | 3   | -5 | -4 | 1  | 8  | 9      | -5 |
| -6                                                         | 2 | 1 | 6  | 6   | -5 | 1 | 6  | 5  | -5  | -5 | -4 | 1  | 26 | -25    | -5 |
| -6                                                         | 2 | 0 | 11 | -10 | -5 | 1 | 5  | 5  | -4  | -5 | -4 | 2  | 9  | -8     | -5 |
| -6                                                         | 2 | 1 | 16 | -16 | -5 | 1 | 1  | 16 | 14  | -5 | -4 | 4  | 19 | -19    | -5 |
| -6                                                         | 2 | 2 | 12 | -12 | -5 | 1 | 0  | 23 | 22  | -5 | -4 | 5  | 19 | -19    | -5 |
| -6                                                         | 2 | 3 | 10 | -10 | -5 | 1 | 1  | 14 | -13 | -5 | -4 | 7  | 6  | 5      | -5 |
| -6                                                         | 2 | 4 | 18 | -19 | -5 | 1 | 2  | 22 | -21 | -5 | -4 | 8  | 5  | -6     | -5 |
| -6                                                         | 2 | 6 | 23 | -23 | -5 | 1 | 3  | 13 | -12 | -5 | -4 | 8  | 8  | -9     | -5 |
| -6                                                         | 2 | 7 | 15 | -14 | -5 | 1 | 4  | 23 | -22 | -5 | -4 | 5  | 14 | -14    | -5 |
| -6                                                         | 2 | 7 | 10 | -10 | -5 | 1 | 5  | 14 | -13 | -5 | -4 | 6  | 10 | -10    | -5 |
| -6                                                         | 2 | 8 | 8  | 5   | -5 | 1 | 6  | 4  | -5  | -5 | -5 | 2  | 16 | -15    | -5 |
| -6                                                         | 1 | 8 | 21 | 20  | -5 | 1 | 7  | 23 | -23 | -5 | -5 | 0  | 10 | 10     | -5 |
| -6                                                         | 1 | 7 | 13 | 12  | -5 | 1 | 8  | 16 | -16 | -5 | -5 | 1  | 4  | -3     | -5 |
| -6                                                         | 1 | 7 | 13 | 12  | -5 | 1 | 10 | 11 | -11 | -5 | -5 | 2  | 6  | -6     | -5 |
| -6                                                         | 1 | 4 | 15 | 14  | -5 | 1 | 10 | 7  | 7   | -5 | -5 | 4  | 8  | 6      | -5 |
| -6                                                         | 1 | 3 | 12 | 12  | -5 | 2 | 8  | 5  | -6  | -5 | -5 | 5  | 8  | -8     | -5 |
| -6                                                         | 1 | 2 | 22 | -23 | -5 | 2 | 3  | 8  | -8  | -5 | -5 | 7  | 7  | -7     | -5 |
| -6                                                         | 1 | 1 | 17 | -17 | -5 | 2 | 2  | 8  | -8  | -5 | -6 | 6  | 6  | 7      | -5 |
| -6                                                         | 1 | 0 | 6  | 5   | -5 | 2 | 4  | 21 | 20  | -5 | -6 | 3  | 17 | 17     | -5 |
| -6                                                         | 1 | 1 | 18 | 16  | -5 | 2 | 3  | 26 | 25  | -5 | -6 | 2  | 10 | -10    | -5 |
| -6                                                         | 0 | 2 | 11 | -10 | -5 | 2 | 7  | 7  | 7   | -5 | -6 | 0  | 19 | -19    | -5 |
| -6                                                         | 1 | 6 | 5  | -4  | -5 | 2 | 1  | 13 | -13 | -5 | -6 | 2  | 26 | 26     | -5 |
| -6                                                         | 1 | 8 | 7  | 5   | -5 | 2 | 0  | 9  | -8  | -5 | -6 | 3  | 10 | -10    | -5 |
| -6                                                         | 0 | 7 | 9  | 6   | -5 | 2 | 2  | 12 | -12 | -5 | -6 | 4  | 18 | -19    | -5 |
| -6                                                         | 0 | 6 | 8  | 8   | -5 | 2 | 3  | 8  | 7   | -5 | -6 | 9  | 10 | 9      | -5 |
| -6                                                         | 0 | 3 | 13 | -13 | -5 | 2 | 6  | 12 | -11 | -5 | -6 | 12 | 6  | -4     | -5 |
| -6                                                         | 0 | 1 | 11 | -9  | -5 | 2 | 7  | 8  | -9  | -5 | -7 | 11 | 7  | 5      | -5 |
| -6                                                         | 0 | 1 | 18 | 17  | -5 | 2 | 8  | 6  | -4  | -5 | -7 | 9  | 6  | -6     | -5 |
| -6                                                         | 0 | 2 | 7  | -7  | -5 | 2 | 9  | 7  | 6   | -5 | -7 | 9  | 8  | -7     | -5 |

| OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR E TPOIC |    |    |    |     |     |    |    |    |     | PAGE 3 |    |    |    |     |     |    |     |    |     |
|-------------------------------------------------------|----|----|----|-----|-----|----|----|----|-----|--------|----|----|----|-----|-----|----|-----|----|-----|
| H                                                     | K  | L  | FO | FC  | H   | K  | L  | FO | FC  | H      | K  | L  | FO | FC  | H   | K  | L   | FO | FC  |
| -4                                                    | -4 | 2  | 8  | -10 | -4  | 0  | 2  | 6  | 7   | 6      | -3 | -2 | 3  | 17  | 15  | -3 | -5  | 8  | 10  |
| -4                                                    | -4 | 12 | 12 | -10 | -4  | 0  | 2  | 6  | 7   | 6      | -3 | -2 | 3  | 17  | 15  | -3 | -5  | 8  | 10  |
| -4                                                    | -5 | 5  | 21 | 20  | -4  | 0  | 2  | 5  | 10  | -49    | -4 | -3 | 2  | 16  | 16  | -4 | -3  | 19 | 5   |
| -4                                                    | -4 | 6  | 21 | 12  | -4  | 0  | 1  | 4  | 39  | 39     | -3 | -2 | 2  | 20  | -28 | -3 | -6  | 7  | -8  |
| -4                                                    | -5 | 12 | 13 | 12  | -4  | 0  | 0  | 0  | 9   | 9      | -3 | -2 | 1  | 50  | -51 | -3 | -4  | 5  | -9  |
| -4                                                    | -3 | 13 | 5  | 22  | -4  | 0  | 0  | 0  | 9   | 9      | -3 | -2 | 1  | 50  | -51 | -3 | -4  | 5  | -9  |
| -4                                                    | -3 | 8  | 9  | 8   | -4  | 0  | 2  | 0  | 10  | -10    | -3 | -2 | 3  | 17  | 15  | -3 | -6  | 2  | 13  |
| -4                                                    | -3 | 7  | 6  | 7   | -4  | 0  | 2  | 3  | 15  | -15    | -3 | -2 | 7  | 7   | 3   | -3 | -0  | 1  | 12  |
| -4                                                    | -3 | 7  | 6  | 7   | -4  | 0  | 2  | 3  | 15  | -15    | -3 | -2 | 7  | 7   | 3   | -3 | -0  | 1  | 12  |
| -4                                                    | -3 | 3  | 25 | 24  | -4  | 0  | 0  | 8  | 9   | -9     | -3 | -2 | 8  | 7   | -8  | -3 | -0  | 6  | -16 |
| -4                                                    | -5 | 1  | 32 | -33 | -3  | 0  | 11 | 7  | -7  | -7     | -3 | -3 | 8  | 6   | 7   | -3 | -6  | 3  | 28  |
| -4                                                    | -5 | 0  | 23 | -23 | -3  | 0  | 11 | 7  | -7  | -7     | -3 | -3 | 8  | 6   | 7   | -3 | -6  | 3  | 28  |
| -4                                                    | -3 | 1  | 17 | 17  | -3  | 0  | 7  | 12 | -14 | -14    | -3 | -6 | 4  | 11  | 11  | -2 | -5  | 8  | 3   |
| -4                                                    | -3 | 4  | 5  | 5   | -3  | 0  | 6  | 22 | 21  | -21    | -3 | -3 | 7  | 7   | -7  | -3 | -6  | 6  | 20  |
| -4                                                    | -6 | 6  | 11 | -11 | -3  | 0  | 5  | 9  | 8   | -8     | -3 | -3 | 2  | 8   | -10 | -3 | -6  | 7  | 22  |
| -4                                                    | -6 | 3  | 8  | 8   | -3  | 0  | 5  | 9  | 8   | -8     | -3 | -3 | 2  | 8   | -10 | -3 | -6  | 7  | 22  |
| -4                                                    | -2 | 8  | 5  | -5  | -3  | 0  | 3  | 26 | -25 | -25    | -3 | -3 | 0  | 11  | 11  | -2 | -7  | 5  | 5   |
| -4                                                    | -2 | 4  | 21 | 21  | -3  | 0  | 2  | 26 | -26 | -26    | -3 | -3 | 2  | 16  | -16 | -3 | -7  | 4  | 5   |
| -4                                                    | -3 | 3  | 23 | 23  | -3  | 0  | 1  | 18 | -18 | -18    | -3 | -3 | 3  | 10  | -10 | -3 | -7  | 3  | 34  |
| -4                                                    | -2 | 2  | 19 | -19 | -3  | 0  | 0  | 19 | 19  | 19     | -3 | -3 | 1  | 13  | -13 | -3 | -7  | 5  | 32  |
| -4                                                    | -2 | 1  | 42 | -40 | -3  | 0  | 1  | 8  | 7   | -7     | -3 | -3 | 6  | 14  | -14 | -3 | -7  | 0  | 11  |
| -4                                                    | -2 | 0  | 17 | 17  | -3  | 0  | 2  | 41 | 40  | -40    | -3 | -6 | 10 | -11 | -11 | -3 | -7  | 1  | 8   |
| -4                                                    | -2 | 1  | 11 | 11  | -3  | 0  | 1  | 12 | 12  | -12    | -3 | -6 | 10 | -11 | -11 | -3 | -7  | 1  | 8   |
| -4                                                    | -2 | 2  | 23 | -23 | -3  | 0  | 4  | 15 | 15  | -15    | -3 | -4 | 4  | 10  | 10  | -3 | -7  | 4  | -10 |
| -4                                                    | -3 | 3  | 16 | 14  | -3  | 0  | 6  | 17 | -17 | -17    | -3 | -4 | 3  | 23  | 23  | -3 | -8  | 6  | -6  |
| -4                                                    | -2 | 1  | 7  | 17  | -3  | 0  | 7  | 17 | -17 | -17    | -3 | -4 | 2  | 16  | 16  | -3 | -6  | 3  | -6  |
| -4                                                    | -2 | 5  | 13 | 13  | -3  | 0  | 1  | 11 | 6   | -7     | -3 | -4 | 1  | 34  | -33 | -3 | -6  | 3  | -6  |
| -4                                                    | -2 | 6  | 8  | -7  | -3  | 0  | 1  | 8  | 27  | -27    | -3 | -4 | 0  | 20  | -19 | -3 | -8  | 1  | 7   |
| -4                                                    | -2 | 2  | 23 | -22 | -3  | 0  | 2  | 22 | -22 | -22    | -3 | -4 | 1  | 11  | -11 | -3 | -8  | 0  | 14  |
| -4                                                    | -2 | 8  | 12 | -13 | -3  | 0  | 1  | 8  | 21  | -21    | -3 | -4 | 1  | 11  | -11 | -3 | -8  | 0  | 14  |
| -4                                                    | -2 | 11 | 7  | 6   | -3  | 0  | 1  | 3  | 37  | -37    | -3 | -4 | 4  | 20  | 19  | -3 | -8  | 2  | 14  |
| -4                                                    | -1 | 10 | 10 | -9  | -3  | 0  | 1  | 5  | -6  | -6     | -3 | -6 | 10 | -11 | -11 | -3 | -8  | 1  | 5   |
| -4                                                    | -1 | 9  | 14 | 14  | -3  | 0  | 1  | 20 | -21 | -21    | -3 | -6 | 10 | -11 | -11 | -3 | -8  | 1  | 5   |
| -4                                                    | -1 | 7  | 4  | 3   | -3  | 0  | 1  | 0  | 46  | 46     | -3 | -8 | 10 | 10  | -10 | -3 | -8  | 5  | -9  |
| -4                                                    | -1 | 5  | 18 | -17 | -3  | 0  | 1  | 22 | -22 | -22    | -3 | -8 | 9  | 12  | 13  | -3 | -8  | 6  | 10  |
| -4                                                    | -1 | 7  | 7  | -7  | -3  | 0  | 1  | 22 | -22 | -22    | -3 | -8 | 9  | 12  | 13  | -3 | -8  | 6  | 10  |
| -4                                                    | -1 | 3  | 25 | 24  | -3  | 0  | 1  | 10 | -10 | -10    | -3 | -6 | 11 | -11 | -11 | -3 | -8  | 12 | 6   |
| -4                                                    | -1 | 3  | 40 | 40  | -3  | 0  | 1  | 19 | -17 | -17    | -3 | -6 | 4  | 29  | -30 | -3 | -8  | 13 | 7   |
| -4                                                    | -1 | 1  | 13 | 13  | -3  | 0  | 1  | 6  | 14  | 14     | -3 | -6 | 3  | 16  | 16  | -3 | -8  | 10 | 7   |
| -4                                                    | -1 | 0  | 45 | -42 | -3  | 0  | 1  | 7  | 10  | 10     | -3 | -5 | 2  | 21  | 20  | -3 | -9  | 5  | 8   |
| -4                                                    | -1 | 3  | 38 | 36  | -3  | 0  | 1  | 8  | 14  | 13     | -3 | -5 | 1  | 40  | -39 | -4 | -9  | 4  | 8   |
| -4                                                    | -1 | 3  | 8  | 8   | -3  | 0  | 1  | 1  | -6  | -6     | -3 | -5 | 10 | -10 | -10 | -3 | -9  | 4  | 8   |
| -4                                                    | -1 | 4  | 13 | 17  | -3  | 0  | 2  | 9  | 9   | 9      | -3 | -5 | 2  | 15  | -16 | -3 | -9  | 0  | 4   |
| -4                                                    | -1 | 6  | 8  | 7   | -3  | 0  | 2  | 8  | 17  | 17     | -3 | -5 | 3  | 17  | -16 | -3 | -9  | 4  | 7   |
| -4                                                    | -1 | 7  | 8  | 7   | -3  | 0  | 2  | 8  | 17  | 17     | -3 | -5 | 3  | 17  | -16 | -3 | -9  | 4  | 7   |
| -4                                                    | -1 | 0  | 6  | 11  | -12 | -3 | 0  | 2  | 5   | -15    | -5 | -5 | 6  | 6   | 6   | -3 | -10 | 1  | 6   |
| -4                                                    | -1 | 5  | 12 | 11  | -3  | 0  | 2  | 29 | -29 | -29    | -5 | -5 | 6  | 16  | 16  | -3 | -10 | 5  | 8   |

[illegible]

| OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR E TFDIC P -1 |    |    |    |     |    |    |    |    |     | PAGE 5 |    |    |     |     |     |    |    |    |     |
|------------------------------------------------------------|----|----|----|-----|----|----|----|----|-----|--------|----|----|-----|-----|-----|----|----|----|-----|
| M                                                          | K  | L  | FO | FC  | M  | K  | L  | FO | FC  | M      | K  | L  | FO  | FC  | M   | K  | L  | FO | FC  |
| -1                                                         | 7  | 2  | 36 | 37  | -1 | 12 | 6  | 6  | -6  | 0      | 7  | 7  | 25  | -26 | 0   | 2  | 6  | 14 | 14  |
| -1                                                         | 7  | 0  | 10 | 10  | -1 | 12 | 7  | 9  | -9  | 0      | 2  | 5  | 13  | 14  | 0   | 2  | 5  | 13 | 14  |
| -1                                                         | 7  | 1  | 10 | 10  | -1 | 12 | 9  | 10 | 9   | 0      | 7  | 10 | 11  | 11  | -1  | 1  | 0  | 9  | 9   |
| -1                                                         | 7  | 2  | 9  | -8  | -1 | 13 | 5  | 6  | -5  | 0      | 7  | 12 | 6   | -3  | 0   | 2  | 3  | 10 | -19 |
| -1                                                         | 7  | 3  | 6  | -7  | -1 | 13 | 2  | 5  | 6   | 0      | 6  | 14 | 6   | -6  | 0   | 2  | 2  | 38 | -41 |
| -1                                                         | 7  | 4  | 15 | 15  | -1 | 14 | 12 | 5  | -3  | 0      | 2  | 1  | 12  | -12 | 0   | 2  | 1  | 12 | -12 |
| -1                                                         | 7  | 5  | 11 | 11  | -1 | 15 | 8  | 5  | 4   | 0      | 6  | 9  | 13  | -13 | 0   | 2  | 0  | 54 | -56 |
| -1                                                         | 8  | 3  | 8  | 7   | -1 | 15 | 7  | 5  | 2   | 0      | 6  | 7  | 14  | 14  | 0   | 1  | 0  | 47 | -50 |
| -1                                                         | 8  | 4  | 7  | -7  | -1 | 15 | 2  | 5  | -1  | 0      | 6  | 15 | 15  | 15  | 0   | 1  | 39 | 44 |     |
| -1                                                         | 8  | 1  | 4  | -3  | -1 | 15 | 4  | 5  | 1   | 0      | 6  | 12 | -11 | 11  | 0   | 1  | 2  | 14 | 14  |
| -1                                                         | 8  | 0  | 12 | 12  | 0  | 13 | 7  | 8  | -7  | 0      | 6  | 1  | 15  | -15 | 0   | 1  | 3  | 8  | -7  |
| -1                                                         | 8  | 1  | 6  | -7  | 0  | 13 | 11 | 7  | -6  | 0      | 6  | 0  | 15  | 15  | 0   | 1  | 4  | 8  | 8   |
| -1                                                         | 8  | 2  | 20 | 20  | 0  | 12 | 14 | 7  | -5  | 0      | 6  | 1  | 11  | 10  | -10 | -1 | 2  | 5  | 13  |
| -1                                                         | 8  | 4  | 14 | 13  | 0  | 12 | 12 | 7  | 6   | 0      | 5  | 2  | 9   | -9  | 0   | 1  | 9  | 8  | 7   |
| -1                                                         | 8  | 5  | 19 | -18 | 0  | 12 | 7  | 6  | 7   | 0      | 5  | 3  | 32  | -31 | 0   | 1  | 11 | 7  | -6  |
| -1                                                         | 8  | 6  | 15 | -16 | 0  | 12 | 5  | 5  | 2   | 0      | 5  | 4  | 24  | -24 | 0   | 0  | 9  | 11 | -12 |
| -1                                                         | 8  | 8  | 27 | 27  | 0  | 11 | 1  | 6  | -5  | 0      | 5  | 5  | 16  | -17 | 0   | 0  | 8  | 6  | 5   |
| -1                                                         | 8  | 10 | 6  | -6  | 0  | 11 | 8  | 7  | -6  | 0      | 5  | 6  | 10  | -9  | 0   | 0  | 7  | 6  | 7   |
| -1                                                         | 8  | 13 | 6  | -6  | 0  | 10 | 15 | 5  | -4  | 0      | 5  | 7  | 16  | 16  | 0   | 0  | 6  | 23 | 22  |
| -1                                                         | 9  | 13 | 6  | -6  | 0  | 10 | 10 | 8  | -6  | 0      | 5  | 8  | 6   | -4  | 0   | 0  | 5  | 3  | -2  |
| -1                                                         | 9  | 10 | 5  | -6  | 0  | 10 | 8  | 8  | 9   | 0      | 5  | 11 | 5   | -5  | 0   | 0  | 4  | 12 | 12  |
| -1                                                         | 9  | 8  | 5  | -7  | 0  | 10 | 4  | 13 | -12 | 0      | 5  | 12 | 8   | -8  | 0   | 0  | 3  | 73 | -77 |
| -1                                                         | 9  | 7  | 5  | -5  | 0  | 10 | 3  | 18 | -17 | 0      | 4  | 12 | 7   | 6   | 0   | 0  | 2  | 18 | -17 |
| -1                                                         | 9  | 6  | 12 | 12  | 0  | 10 | 1  | 5  | 4   | 0      | 4  | 10 | 9   | 10  | 0   | 0  | 1  | 23 | 24  |
| -1                                                         | 9  | 5  | 13 | -14 | 0  | 10 | 0  | 6  | 6   | 0      | 4  | 9  | 10  | 10  | -1  | 0  | 9  | 7  | 8   |
| -1                                                         | 9  | 4  | 9  | -10 | 0  | 9  | 2  | 5  | 4   | -1     | 4  | 8  | 10  | -7  | 0   | 1  | 2  | 7  | 7   |
| -1                                                         | 9  | 3  | 21 | -20 | 0  | 9  | 2  | 5  | 4   | 0      | 4  | 7  | 5   | -6  | -1  | 0  | 7  | 7  | -7  |
| -1                                                         | 9  | 2  | 10 | -10 | 0  | 9  | 3  | 14 | 14  | 0      | 4  | 6  | 15  | 15  | -1  | 0  | 3  | 11 | -11 |
| -1                                                         | 9  | 1  | 12 | 12  | 0  | 9  | 4  | 20 | 21  | 0      | 4  | 5  | 19  | -20 | -1  | 0  | 2  | 14 | 14  |
| -1                                                         | 9  | 0  | 15 | -14 | 0  | 8  | 6  | 6  | -6  | -16    | 0  | 1  | 11  | -18 | -1  | 0  | 1  | 42 | -44 |
| -1                                                         | 9  | 3  | 8  | -8  | 0  | 9  | 7  | 5  | -3  | 0      | 4  | 3  | 18  | -18 | 1   | 0  | 0  | 22 | -20 |
| -1                                                         | 9  | 4  | 5  | -4  | 0  | 9  | 9  | 8  | -8  | 0      | 4  | 2  | 12  | -12 | 1   | 0  | 0  | 10 | 11  |
| -1                                                         | 9  | 7  | 10 | 8   | 0  | 9  | 10 | 8  | 9   | 0      | 3  | 5  | 13  | -13 | 0   | 0  | 2  | -8 | 8   |
| -1                                                         | 10 | 1  | 7  | 6   | 0  | 9  | 13 | 5  | -4  | 0      | 3  | 4  | 0   | 6   | -8  | 0  | 3  | 4  | -5  |
| -1                                                         | 10 | 0  | 10 | 10  | 0  | 8  | 8  | 6  | -4  | 0      | 3  | 0  | 16  | -16 | 1   | 0  | 3  | 18 | 18  |
| -1                                                         | 10 | 1  | 6  | -6  | 0  | 8  | 7  | 9  | 9   | 0      | 3  | 1  | 46  | -46 | 1   | 0  | 5  | 49 | -49 |
| -1                                                         | 10 | 3  | 5  | -5  | 0  | 8  | 6  | 11 | 11  | 0      | 2  | 9  | 12  | 12  | 1   | 0  | 1  | 12 | -12 |
| -1                                                         | 10 | 10 | 7  | 3   | 0  | 8  | 5  | 8  | -8  | 0      | 3  | 3  | 41  | 43  | 1   | 0  | 7  | 7  | 7   |
| -1                                                         | 10 | 12 | 8  | -8  | 0  | 8  | 3  | 13 | 12  | 0      | 3  | 4  | 35  | 35  | 1   | 0  | 8  | 7  | 7   |
| -1                                                         | 10 | 14 | 8  | 8   | 0  | 8  | 3  | 8  | 9   | 0      | 3  | 5  | 13  | -13 | 0   | 0  | 9  | 8  | 8   |
| -1                                                         | 11 | 12 | 8  | 7   | 0  | 8  | 1  | 8  | 9   | 0      | 3  | 6  | 34  | -35 | 1   | 1  | 11 | 6  | -5  |
| -1                                                         | 11 | 11 | 8  | 8   | 0  | 8  | 0  | 21 | -21 | 0      | 3  | 8  | 26  | 27  | 1   | 1  | 9  | 5  | -3  |
| -1                                                         | 11 | 9  | 10 | -9  | 0  | 7  | 7  | 10 | -10 | -6     | 2  | 3  | 9   | 12  | 1   | 1  | 12 | 12 | -1  |
| -1                                                         | 11 | 7  | 5  | 6   | 0  | 7  | 7  | 10 | -10 | 0      | 11 | 10 | 10  | 1   | 1   | 7  | 13 | 13 | 0   |
| -1                                                         | 11 | 6  | 8  | 7   | 0  | 7  | 2  | 29 | -28 | 0      | 2  | 10 | 13  | 13  | 1   | 1  | 6  | 9  | 9   |
| -1                                                         | 11 | 4  | 5  | 7   | 0  | 7  | 2  | 3  | 16  | 15     | 0  | 2  | 9   | 13  | -13 | 1  | 5  | 17 | 17  |
| -1                                                         | 11 | 1  | 18 | -17 | 0  | 7  | 1  | 17 | 17  | 0      | 2  | 8  | 28  | -28 | 1   | 1  | 4  | 18 | 19  |
| -1                                                         | 12 | 4  | 5  | 5   | 0  | 7  | 5  | 22 | 22  | 0      | 2  | 7  | 8   | -8  | 1   | 1  | 3  | 33 | -32 |

| OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR E TFDIC P -1 |   |    |    |     |    |    |    |    |     | PAGE 6 |    |    |    |     |    |   |    |     |     |
|------------------------------------------------------------|---|----|----|-----|----|----|----|----|-----|--------|----|----|----|-----|----|---|----|-----|-----|
| M                                                          | K | L  | FO | FC  | M  | K  | L  | FO | FC  | M      | K  | L  | FO | FC  | M  | K | L  | FO  | FC  |
| -1                                                         | 4 | 2  | 10 | 10  | 1  | 7  | 8  | 10 | 11  | 1      | 12 | 10 | 6  | -6  | 2  | 7 | 2  | 13  | 14  |
| -1                                                         | 4 | 1  | 8  | 8   | 1  | 7  | 9  | 9  | 9   | 1      | 7  | 4  | 21 | -20 | 2  | 7 | 4  | 3   | 23  |
| -1                                                         | 4 | 0  | 14 | -13 | 1  | 7  | 10 | 9  | 9   | 1      | 13 | 12 | 8  | -7  | 2  | 7 | 5  | 16  | -17 |
| -1                                                         | 4 | 1  | 18 | -17 | 1  | 7  | 3  | 27 | -26 | 1      | 13 | 9  | 6  | -5  | 2  | 7 | 7  | 11  | -12 |
| -1                                                         | 4 | 2  | 7  | -6  | 1  | 7  | 2  | 8  | -8  | 1      | 13 | 7  | 6  | 7   | 2  | 7 | 8  | 6   | 5   |
| -1                                                         | 4 | 3  | 57 | 57  | 1  | 7  | 1  | 24 | 23  | 3      | 14 | 5  | 5  | -3  | 2  | 7 | 9  | 7   | -6  |
| -1                                                         | 4 | 4  | 50 | 52  | 1  | 7  | 0  | 19 | 19  | 1      | 14 | 5  | 6  | 6   | 2  | 7 | 10 | 7   | 7   |
| -1                                                         | 4 | 5  | 11 | -11 | -1 | 7  | 1  | 7  | -7  | 2      | 15 | 6  | 5  | -3  | 2  | 7 | 13 | 6   | -5  |
| -1                                                         | 4 | 6  | 39 | -40 | -1 | 7  | 2  | 24 | -23 | 2      | 15 | 9  | 7  | -9  | -2 | 7 | 17 | -4  | 4   |
| -1                                                         | 4 | 7  | 13 | -12 | -1 | 7  | 4  | 5  | 3   | 2      | 14 | 11 | 7  | 4   | 2  | 6 | 12 | 6   | 7   |
| -1                                                         | 4 | 8  | 18 | -18 | -1 | 8  | 5  | 8  | -7  | 2      | 14 | 10 | 7  | -7  | 2  | 6 | 10 | 13  | 14  |
| -1                                                         | 4 | 7  | 13 | 13  | -1 | 8  | 4  | 11 | -10 | 2      | 13 | 9  | 6  | -4  | 2  | 6 | 9  | 5   | 4   |
| -1                                                         | 4 | 11 | 8  | -8  | -1 | 8  | 2  | 12 | 13  | 2      | 13 | 12 | 4  | -4  | 2  | 6 | 7  | 10  | -10 |
| -1                                                         | 5 | 12 | 5  | -5  | -1 | 8  | 1  | 4  | 6   | 2      | 12 | 13 | 5  | 5   | 2  | 6 | 5  | 11  | 11  |
| -1                                                         | 5 | 9  | 13 | 11  | 1  | 8  | 0  | 15 | -15 | 2      | 12 | 4  | 7  | -8  | 2  | 6 | 4  | 6   | 5   |
| -1                                                         | 5 | 6  | 23 | 25  | 1  | 8  | 1  | 19 | -19 | -2     | 11 | 3  | 5  | 4   | 2  | 6 | 3  | 9   | 8   |
| -1                                                         | 5 | 5  | 19 | 18  | 1  | 8  | 2  | 9  | -9  | 2      | 11 | 3  | 12 | 13  | 2  | 6 | 2  | 20  | 20  |
| -1                                                         | 5 | 4  | 12 | -11 | 1  | 8  | 5  | 29 | 30  | 2      | 11 | 4  | 8  | 9   | 2  | 6 | 1  | 8   | 8   |
| -1                                                         | 5 | 3  | 29 | -28 | 1  | 8  | 6  | 6  | -6  | -7     | 11 | 6  | 12 | -11 | 2  | 6 | 14 | -14 | 2   |
| -1                                                         | 5 | 2  | 36 | 36  | 1  | 8  | 7  | 10 | -10 | 2      | 11 | 9  | 8  | 8   | -8 | 1 | 18 | -17 | 2   |
| -1                                                         | 5 | 1  | 38 | 37  | 1  | 8  | 8  | 10 | -11 | 2      | 11 | 10 | 6  | 5   | -2 | 6 | 2  | 9   | -10 |
| -1                                                         | 5 | 0  | 32 | -33 | 1  | 8  | 9  | 17 | 17  | 2      | 11 | 11 | 5  | 5   | -2 | 6 | 3  | 9   | 10  |
| -1                                                         | 5 | 2  | 14 | -14 | 1  | 8  | 7  | 6  | -5  | 2      | 11 | 7  | 5  | -5  | -2 | 6 | 4  | 7   | -7  |
| -1                                                         | 5 | 3  | 5  | -5  | 1  | 8  | 13 | 15 | 15  | 2      | 11 | 14 | 8  | -6  | -2 | 6 | 8  | 6   | -3  |
| -1                                                         | 5 | 4  | 5  | -5  | 1  | 8  | 12 | 7  | -6  | 2      | 10 | 9  | 6  | -7  | -2 | 6 | 8  | 6   | 5   |
| -1                                                         | 5 | 5  | 8  | 8   | 1  | 9  | 11 | 16 | 16  | 2      | 10 | 8  | 6  | 9   | -2 | 6 | 8  | 6   | -7  |
| -1                                                         | 5 | 6  | 5  | -5  | 1  | 9  | 9  | 13 | -14 | 2      | 10 | 2  | 7  | 8   | 2  | 5 | 1  | 12  | -12 |
| -1                                                         | 5 | 7  | 5  | 6   | 1  | 9  | 8  | 18 | -19 | -2     | 9  | 5  | 8  | -7  | 2  | 5 | 3  | 11  | 12  |
| -1                                                         | 5 | 8  | 4  | 7   | 1  | 9  | 7  | 12 | 12  | 2      | 9  | 1  | 5  | 4   | 2  | 5 | 4  | 35  | 35  |
| -1                                                         | 5 | 9  | 15 | -15 | 1  | 9  | 5  | 14 | -15 | 2      | 8  | 15 | 5  | 8   | 2  | 5 | 5  | 8   | 8   |
| -1                                                         | 6 | 1  | 6  | 4   | 1  | 9  | 3  | 12 | 12  | 2      | 9  | 3  | 16 | -18 | 2  | 5 | 6  | 27  | -27 |
| -1                                                         | 6 | 0  | 9  | -10 | 1  | 10 | 3  | 10 | 11  | 2      | 9  | 4  | 7  | 9   | 2  | 5 | 8  | 11  | 11  |
| -1                                                         | 6 | 1  | 20 | -19 | 1  | 10 | 4  | 14 | 15  | 2      | 9  | 5  | 11 | 11  | 2  | 5 | 9  | 13  | 13  |
| -1                                                         | 6 | 2  | 25 | 24  | 1  | 10 | 5  | 12 | -13 | 2      | 9  | 7  | 6  | -7  | -2 | 5 | 10 | 7   | -6  |
| -1                                                         | 6 | 3  | 34 | 33  | 1  | 10 | 7  | 7  | -7  | 2      | 9  | 8  | 8  | -8  | 2  | 5 | 12 | 5   | -6  |
| -1                                                         | 6 | 4  | 5  | -5  | 1  | 10 | 8  | 14 | 15  | 2      | 9  | 9  | 4  | 4   | 2  | 4 | 13 | 5   | -4  |
| -1                                                         | 6 | 5  | 46 | -46 | 1  | 11 | 13 | 6  | -8  | 2      | 8  | 15 | 6  | -5  | 2  | 4 | 11 | 6   | 7   |
| -1                                                         | 6 | 6  | 7  | 8   | 1  | 11 | 11 | 8  | -7  | 2      | 8  | 12 | 6  | 7   | 2  | 4 | 9  | 31  | -32 |
| -1                                                         | 6 | 7  | 8  | 8   | 1  | 11 | 10 | 6  | -5  | 2      | 8  | 10 | 21 | -21 | 2  | 4 | 8  | 21  | -22 |
| -1                                                         | 6 | 8  | 11 | -11 | 1  | 11 | 9  | 6  | 6   | 2      | 8  | 9  | 11 | -11 | 2  | 4 | 6  | 35  | 36  |
| -1                                                         | 6 | 9  | 14 | 7   | 1  | 11 | 4  | 8  | -9  | 2      | 8  | 7  | 12 | 12  | 2  | 4 | 5  | 14  | -14 |
| -1                                                         | 6 | 10 | 6  | -3  | 1  | 11 | 3  | 6  | -8  | 2      | 8  | 5  | 13 | -14 | 2  | 4 | 3  | 27  | -26 |
| -1                                                         | 6 | 11 | 12 | 11  | 1  | 11 | 2  | 8  | -4  | 2      | 8  | 4  | 9  | 9   | 2  | 4 | 1  | 17  | -17 |
| -1                                                         | 6 | 12 | 13 | -12 | -1 | 11 | 1  | 5  | -4  | 2      | 8  | 3  | 7  | -7  | -2 | 4 | 1  | 16  | -16 |
| -1                                                         | 7 | 10 | 10 | -11 | -1 | 12 | 1  | 8  | -5  | -2     | 7  | 5  | 6  | 6   | -2 | 4 | 1  | 11  | 11  |
| -1                                                         | 7 | 11 | 11 | 12  | 1  | 12 | 2  | 5  | -5  | -2     | 7  | 5  | 6  | 6   | -2 | 4 | 1  | 11  | 11  |

[illegible]

| OVERSOWN AND CALCULATED STATURE FACTORS FOR E TOSTIC |    |    |    |     |     |    |    |     |     | P - 1 |    |     |     |     |     |    |    |     |     | PAGE 8 |    |    |     |     |    |  |  |  |  |
|------------------------------------------------------|----|----|----|-----|-----|----|----|-----|-----|-------|----|-----|-----|-----|-----|----|----|-----|-----|--------|----|----|-----|-----|----|--|--|--|--|
| M                                                    | K  | L  | FO | FC  | M   | K  | L  | FO  | FC  | M     | K  | L   | FO  | FC  | M   | K  | L  | FO  | FC  | M      | K  | L  | FO  | FC  |    |  |  |  |  |
| -4                                                   | -6 | 3  | #  | -8  | -4  | 2  | 2  | 7   | 7   | 5     | 0  | 8   | 10  | 14  | 5   | 5  | 12 | 7   | 9   | 5      | 9  | 2  | 9   | 9   |    |  |  |  |  |
| -4                                                   | -6 | 3  | 7  | -8  | -4  | 2  | 2  | 8   | 8   | 5     | 1  | 9   | 17  | 22  | 5   | 5  | 10 | -10 | -10 | 5      | 9  | 1  | 7   | -6  |    |  |  |  |  |
| -5                                                   | -5 | 2  | 7  | -12 | -4  | 2  | 0  | 11  | 11  | 1     | 11 | 11  | 17  | 14  | 5   | 5  | 10 | 10  | 10  | 5      | 10 | 1  | 7   | -6  |    |  |  |  |  |
| -5                                                   | -5 | 2  | 7  | -12 | -4  | 2  | 1  | 11  | 11  | 5     | 1  | 6   | 12  | -14 | 5   | 5  | 6  | 8   | 7   | 5      | 10 | 3  | 3   | 9   |    |  |  |  |  |
| -5                                                   | -5 | 1  | 9  | -2  | -4  | -2 | 2  | 15  | 15  | -1    | 5  | 1   | 14  | -14 | 5   | 5  | 6  | 8   | 7   | 5      | 10 | 4  | 9   | 10  |    |  |  |  |  |
| -5                                                   | -5 | 1  | 9  | -2  | -4  | -2 | 2  | 15  | 15  | -1    | 5  | 1   | 14  | -14 | 5   | 5  | 6  | 8   | 7   | 5      | 10 | 4  | 9   | 10  |    |  |  |  |  |
| -5                                                   | -5 | 2  | 22 | -2  | -4  | 2  | 0  | -11 | -11 | 5     | 5  | 3   | 33  | -31 | 5   | 5  | 3  | 3   | -1  | 5      | 10 | 9  | 6   | 7   |    |  |  |  |  |
| -5                                                   | -5 | 2  | 22 | -2  | -4  | 2  | 0  | -11 | -11 | 5     | 5  | 3   | 33  | -31 | 5   | 5  | 3  | 3   | -1  | 5      | 10 | 9  | 6   | 7   |    |  |  |  |  |
| -5                                                   | -5 | 1  | 16 | 16  | -4  | -1 | 8  | 7   | 7   | 5     | 1  | 2   | 10  | -11 | -5  | -5 | 1  | 12  | -11 | 5      | 10 | 11 | 7   | -4  |    |  |  |  |  |
| -5                                                   | -5 | 1  | 16 | 16  | -4  | -1 | 8  | 7   | 7   | 5     | 1  | 2   | 10  | -11 | -5  | -5 | 1  | 12  | -11 | 5      | 10 | 11 | 7   | -4  |    |  |  |  |  |
| -5                                                   | -5 | 5  | 14 | 13  | -4  | -1 | 5  | 17  | -17 | -1    | 5  | 1   | 15  | 14  | -5  | -5 | 4  | 5   | 6   | 5      | 10 | 13 | 5   | -5  |    |  |  |  |  |
| -5                                                   | -5 | 6  | 7  | -7  | -4  | -1 | 4  | 16  | -16 | -5    | -1 | 3   | 23  | -25 | -5  | -5 | 3  | 12  | 12  | 5      | 10 | 17 | 1   | -11 |    |  |  |  |  |
| -5                                                   | -5 | 9  | 21 | -21 | -4  | -1 | 0  | 20  | -20 | -5    | -1 | 5   | 13  | 14  | 5   | 5  | 5  | -5  | -5  | 5      | 11 | 1  | 5   | 6   |    |  |  |  |  |
| -5                                                   | -5 | 10 | 8  | -8  | -4  | -1 | 0  | 34  | 32  | -5    | -1 | 7   | 6   | 5   | 4   | 5  | 6  | 8   | 10  | 7      | 5  | 12 | 1   | 5   |    |  |  |  |  |
| -5                                                   | -5 | 11 | 5  | -5  | -4  | -1 | 2  | 19  | -19 | -5    | -2 | 7   | 6   | 6   | 5   | 5  | 9  | 25  | 26  | 6      | 14 | 11 | 5   | 0   |    |  |  |  |  |
| -5                                                   | -5 | 12 | 6  | -6  | -4  | -1 | 3  | 5   | 4   | -5    | -2 | 7   | 6   | 6   | 5   | 5  | 9  | 25  | 26  | 6      | 14 | 11 | 5   | 0   |    |  |  |  |  |
| -5                                                   | -5 | 14 | 9  | 8   | -4  | -1 | 3  | 5   | 4   | -5    | -2 | 7   | 6   | 6   | 5   | 5  | 9  | 25  | 26  | 6      | 14 | 11 | 5   | 0   |    |  |  |  |  |
| -5                                                   | -5 | 10 | 10 | -12 | -4  | -1 | 4  | 29  | 28  | -5    | -2 | 1   | 16  | 17  | 5   | 5  | 6  | 12  | 15  | -18    | 6  | 12 | 10  | 5   | -4 |  |  |  |  |
| -5                                                   | -5 | 10 | 10 | -12 | -4  | -1 | 4  | 29  | 28  | -5    | -2 | 1   | 16  | 17  | 5   | 5  | 6  | 12  | 15  | -18    | 6  | 12 | 10  | 5   | -4 |  |  |  |  |
| -5                                                   | -5 | 6  | 27 | -26 | -4  | -1 | 6  | 17  | -24 | -5    | 2  | 10  | 5   | 6   | 5   | 4  | 15 | -18 | -18 | 6      | 12 | 6  | 5   | 4   |    |  |  |  |  |
| -5                                                   | -5 | 8  | 5  | -8  | -4  | -1 | 7  | 9   | -11 | 3     | 2  | 15  | -14 | 5   | 7   | 11 | 12 | 12  | -12 | 6      | 12 | 6  | 5   | -5  |    |  |  |  |  |
| -5                                                   | -5 | 3  | 22 | -20 | -4  | -1 | 8  | 14  | 17  | 3     | 2  | 2   | 10  | -9  | 5   | 7  | 10 | 16  | -16 | 6      | 11 | 10 | 8   | 6   |    |  |  |  |  |
| -5                                                   | -5 | 4  | 11 | 11  | -4  | -1 | 11 | 6   | -13 | -5    | 2  | 13  | -12 | 9   | 5   | 7  | 21 | -21 | -21 | 6      | 11 | 15 | 5   | 4   |    |  |  |  |  |
| -5                                                   | -5 | 4  | 2  | 25  | -4  | -1 | 13 | 6   | 5   | 2     | 6  | 12  | -13 | 5   | 7   | 7  | 35 | 36  |     |        |    |    |     |     |    |  |  |  |  |
| -5                                                   | -5 | 4  | 18 | 17  | -4  | -1 | 5  | -9  | 8   | 5     | 2  | 7   | 12  | 12  | 5   | 7  | 6  | 8   | 9   | 6      | 10 | 10 | 5   | 4   |    |  |  |  |  |
| -4                                                   | -4 | 1  | 8  | -7  | -4  | 0  | 6  | 11  | 14  | 8     | 1  | 11  | 8   | 11  | 5   | 7  | 5  | 14  | -15 | 6      | 10 | 8  | 7   | -6  |    |  |  |  |  |
| -4                                                   | -4 | 2  | 10 | -11 | -4  | 0  | 3  | 5   | -5  | 3     | 10 | 11  | 13  | 5   | 7   | 3  | 9  | -8  | -10 | 5      | 9  | 8  | 8   | 6   |    |  |  |  |  |
| -4                                                   | -4 | 3  | 16 | -16 | -4  | 0  | 2  | 9   | -10 | 5     | 3  | 9   | 13  | -16 | 5   | 7  | 1  | 8   | -7  | 6      | 9  | 5  | 5   | 7   |    |  |  |  |  |
| -4                                                   | -4 | 3  | 5  | 5   | -4  | 0  | 11 | 5   | -5  | 5     | 5  | 5   | 5   | -6  | 5   | 7  | 0  | 1   | 7   | 6      | 9  | 2  | 8   | 8   |    |  |  |  |  |
| -4                                                   | -4 | 3  | 14 | 14  | -4  | 0  | 0  | 9   | 9   | 5     | 3  | 7   | 5   | -5  | 5   | 7  | 0  | 2   | -5  | 9      | 5  | 9  | 5   | 5   |    |  |  |  |  |
| -4                                                   | -4 | 3  | 0  | 0   | -4  | 1  | 10 | 39  | 5   | 3     | 6  | 12  | 14  | -5  | -7  | 2  | 4  | -5  | 6   | 8      | 9  | 10 | -10 | -10 |    |  |  |  |  |
| -4                                                   | -4 | 3  | 0  | 29  | -29 | -4 | 0  | 4   | -8  | 5     | 3  | 23  | -22 | -5  | -8  | 3  | 5  | -2  | 2   | 6      | 8  | 10 | -10 | -9  |    |  |  |  |  |
| -4                                                   | -4 | 3  | 2  | 11  | -10 | -4 | 0  | 7   | 6   | 5     | 3  | 1   | 16  | 16  | 5   | 8  | 3  | 10  | -10 | 6      | 8  | 2  | 6   | 7   |    |  |  |  |  |
| -4                                                   | -4 | 3  | 4  | 20  | -20 | -4 | 0  | 10  | 28  | 5     | 3  | 10  | 10  | 9   | 5   | 8  | 4  | 2   | 4   | -6     | 7  | 7  | 11  | -12 |    |  |  |  |  |
| -4                                                   | -4 | 3  | 4  | 56  | 54  | -4 | 0  | 6   | 11  | -12   | 5  | 3   | 1   | 14  | 5   | 8  | 3  | 10  | -10 | -6     | 7  | 2  | 4   | 4   |    |  |  |  |  |
| -4                                                   | -4 | 3  | 5  | 66  | -64 | -4 | 0  | 6   | 8   | -8    | -5 | -4  | 2   | 10  | 11  | 5  | 8  | 6   | 13  | -13    | 6  | 7  | 3   | 7   |    |  |  |  |  |
| -4                                                   | -4 | 3  | 5  | 29  | 30  | -4 | 0  | 5   | -8  | 5     | -4 | 1   | 16  | 7   | 5   | 8  | 7  | 20  | -20 | -6     | 7  | 2  | 15  | 15  |    |  |  |  |  |
| -4                                                   | -4 | 3  | 7  | 25  | -23 | -5 | 5  | 4   | 5   | -9    | 5  | -11 | -13 | 5   | 8   | 6  | 13 | -13 |     |        |    |    |     |     |    |  |  |  |  |
| -4                                                   | -4 | 3  | 10 | 21  | 21  | -5 | 5  | 3   | 14  | 16    | 5  | 4   | 0   | 10  | 11  | 5  | 8  | 6   | 6   | 6      | 7  | 3  | 7   | 7   |    |  |  |  |  |
| -4                                                   | -4 | 3  | 11 | 4   | 5   | -5 | 5  | 2   | 8   | 8     | 1  | 38  | -38 | 11  | 5   | 11 | 11 | 12  | 12  |        |    |    |     |     |    |  |  |  |  |
| -4                                                   | -4 | 2  | 18 | 28  | -29 | 5  | 0  | 22  | -24 | 5     | 4  | 2   | 15  | -15 | 5   | 8  | 10 | 5   | -4  | 6      | 7  | 6  | 9   | -9  |    |  |  |  |  |
| -4                                                   | -4 | 2  | 6  | 57  | 58  | -5 | 0  | 2   | 29  | -24   | 5  | 4   | 3   | 19  | 19  | 5  | 11 | 10  | -12 | 6      | 7  | 7  | 5   | -4  |    |  |  |  |  |
| -4                                                   | -4 | 2  | 5  | 30  | 29  | 5  | 0  | 3   | 24  | -24   | 5  | 4   | 7   | 15  | -15 | 5  | 12 | 6   | 3   | 6      | 7  | 10 | 11  | 12  |    |  |  |  |  |
| -4                                                   | -4 | 2  | 4  | 47  | -41 | -5 | 0  | 1   | 17  | -15   | 5  | 9   | 9   | 9   | 5   | 9  | 9  | -9  | -9  | 6      | 7  | 12 | 9   | -9  |    |  |  |  |  |
| -4                                                   | -4 | 2  | 3  | 19  | -18 | 5  | 0  | 8   | -4  | -5    | 5  | 5   | 16  | 5   | 5   | 9  | 11 | -10 | -10 | 6      | 6  | 4  | 6   | 5   |    |  |  |  |  |

| OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR E TFDTC R -1 |    |    |    |     |    |    |    |    |     | PAGE 9 |    |    |    |     |    |    |    |    |     |
|------------------------------------------------------------|----|----|----|-----|----|----|----|----|-----|--------|----|----|----|-----|----|----|----|----|-----|
| H                                                          | K  | L  | FO | FC  | H  | K  | L  | FO | FC  | H      | K  | L  | FO | FC  | H  | K  | L  | FO | FC  |
| 6                                                          | 0  | 1  | 4  | 5   | -6 | -1 | 6  | 8  | 7   | -7     | -2 | 2  | 13 | 15  | 7  | 7  | 0  | 4  | -6  |
| 6                                                          | 0  | 0  | 9  | 9   | -6 | -1 | 2  | 10 | 10  | 7      | 2  | 0  | 21 | -21 | 7  | 8  | 1  | 4  | -5  |
| -6                                                         | 5  | 8  | 8  | -4  | 6  | 1  | 0  | 14 | -14 | 7      | 2  | 0  | 9  | 8   | 7  | 8  | 2  | 1  | 7   |
| -6                                                         | -5 | 1  | 11 | 7   | 6  | 1  | 1  | 22 | -22 | 7      | 2  | 3  | 5  | 5   | 7  | 8  | 3  | 10 | 10  |
| 6                                                          | 5  | 0  | 9  | -10 | 6  | 1  | 2  | 28 | 28  | 7      | 2  | 4  | 24 | 24  | 7  | 8  | 4  | 7  | 8   |
| 6                                                          | 5  | 1  | 23 | -24 | 6  | 1  | 3  | 19 | 18  | 7      | 2  | 5  | 5  | -5  | 7  | 8  | 4  | 6  | 6   |
| 6                                                          | 5  | 2  | 16 | -15 | 6  | 1  | 4  | 17 | -17 | 7      | 2  | 7  | 5  | -6  | 7  | 8  | 7  | 9  | -10 |
| 6                                                          | 5  | 3  | 11 | 10  | 6  | 1  | 5  | 14 | -13 | 7      | 2  | 10 | 5  | 6   | 7  | 8  | 9  | 13 | 13  |
| 6                                                          | 5  | 4  | 7  | 8   | 6  | 1  | 6  | 13 | -13 | 7      | 2  | 13 | 7  | -5  | 7  | 10 | 14 | 18 | 5   |
| 6                                                          | 5  | 4  | 7  | -5  | 6  | 1  | 8  | 5  | -5  | 7      | 3  | 9  | 6  | -4  | 7  | 8  | 12 | 13 | -12 |
| 6                                                          | 5  | 8  | 11 | -5  | 6  | 1  | 9  | 23 | 23  | 7      | 3  | 8  | 6  | 7   | 7  | 9  | 12 | 10 | 10  |
| 6                                                          | 5  | 10 | 5  | 4   | 6  | 1  | 10 | 13 | 14  | 7      | 3  | 3  | 6  | -7  | 7  | 9  | 10 | 8  | -9  |
| 6                                                          | 5  | 13 | 8  | -5  | 6  | 1  | 11 | 6  | -6  | 7      | 3  | 9  | 9  | 10  | 7  | 9  | 9  | 8  | -7  |
| 6                                                          | 4  | 9  | 7  | -6  | 6  | 1  | 12 | 13 | -12 | 7      | 3  | 1  | 11 | -10 | 7  | 9  | 7  | 14 | 16  |
| 6                                                          | 4  | 8  | 16 | -15 | 6  | 0  | 14 | 5  | -6  | -7     | -3 | 2  | 8  | -9  | 7  | 9  | 5  | 6  | -8  |
| 6                                                          | 4  | 7  | 28 | 28  | 6  | 0  | 13 | 5  | -3  | -7     | -3 | 3  | 9  | -9  | 7  | 10 | 3  | 4  | -6  |
| 6                                                          | 4  | 6  | 16 | 34  | 6  | 0  | 12 | 10 | 10  | 7      | 4  | 0  | 9  | -10 | 7  | 10 | 6  | 8  | -8  |
| 6                                                          | 4  | 5  | 23 | 22  | 6  | 0  | 7  | 16 | -16 | 7      | 4  | 5  | 7  | 8   | 7  | 10 | 11 | 7  | -7  |
| 6                                                          | 4  | 4  | 26 | -25 | 6  | 0  | 5  | 17 | 17  | 7      | 4  | 6  | 9  | -7  | 7  | 11 | 4  | 6  | -6  |
| 6                                                          | 4  | 3  | 10 | -9  | 6  | 0  | 3  | 39 | -39 | 7      | 4  | 7  | 6  | -5  | 7  | 12 | 8  | 5  | -2  |
| 6                                                          | 4  | 1  | 15 | 14  | 6  | 0  | 2  | 7  | -7  | 7      | 4  | 8  | 11 | 11  | 7  | 12 | 11 | 5  | 5   |
| -6                                                         | -4 | 1  | 9  | 10  | 6  | 0  | 1  | 17 | 17  | 7      | 4  | 9  | 9  | 10  | 7  | 12 | 12 | 6  | 5   |
| -6                                                         | -3 | 2  | 8  | 9   | -6 | 0  | 1  | 10 | -9  | 7      | 4  | 10 | 6  | -5  | 7  | 12 | 13 | 6  | -4  |
| -6                                                         | -3 | 1  | 7  | -6  | -6 | 0  | 3  | 13 | 13  | 7      | 4  | 11 | 10 | -11 | 8  | 11 | 10 | 4  | -5  |
| 6                                                          | 3  | 0  | 5  | 5   | -6 | 0  | 4  | 9  | 8   | 7      | 5  | 9  | 4  | -6  | 8  | 10 | 5  | 5  | -6  |
| 6                                                          | 3  | 1  | 13 | 12  | -7 | 0  | 1  | 5  | 4   | 7      | 5  | 8  | 7  | -7  | 8  | 9  | 2  | 7  | 3   |
| 6                                                          | 3  | 2  | 5  | -6  | -7 | 0  | 1  | 11 | -10 | 7      | 5  | 7  | 11 | 12  | 8  | 9  | 9  | 6  | 5   |
| 6                                                          | 3  | 3  | 10 | -9  | 7  | 0  | 2  | 9  | 10  | 7      | 5  | 6  | 20 | 19  | 8  | 9  | 10 | 10 | 9   |
| 6                                                          | 3  | 4  | 18 | 17  | 7  | 0  | 3  | 19 | 19  | 7      | 5  | 5  | 5  | -9  | 8  | 8  | 3  | 10 | -9  |
| 6                                                          | 3  | 5  | 13 | 12  | 7  | 0  | 4  | 7  | -8  | 7      | 5  | 4  | 19 | -16 | 8  | 8  | 2  | 7  | -8  |
| 6                                                          | 3  | 6  | 8  | -8  | 7  | 0  | 5  | 6  | -6  | 7      | 5  | 2  | 11 | 12  | 8  | 7  | 1  | 10 | -11 |
| 6                                                          | 3  | 7  | 16 | -15 | 7  | 0  | 6  | 7  | -7  | 7      | 5  | 1  | 11 | 12  | 8  | 6  | 7  | 7  | 7   |
| 6                                                          | 3  | 8  | 17 | 16  | 7  | 0  | 7  | 8  | 8   | 7      | 5  | 0  | 7  | 6   | 8  | 6  | 4  | 11 | 10  |
| 6                                                          | 3  | 9  | 13 | 12  | 7  | 0  | 8  | 9  | 10  | -7     | -5 | 1  | 5  | -5  | 8  | 6  | 4  | 8  | -8  |
| 6                                                          | 3  | 10 | 11 | -12 | 7  | 0  | 9  | 5  | 6   | -7     | -5 | 5  | 6  | 3   | 8  | 6  | 2  | 11 | 12  |
| 6                                                          | 3  | 11 | 12 | -12 | 7  | 0  | 10 | 9  | -8  | 7      | 6  | 1  | 5  | -5  | 8  | 6  | 1  | 6  | 7   |
| 6                                                          | 2  | 11 | 10 | 11  | 7  | 0  | 11 | 5  | 1   | 7      | 6  | 2  | 13 | -12 | 8  | 5  | 2  | 7  | 5   |
| 6                                                          | 2  | 9  | 20 | -18 | 7  | 0  | 13 | 7  | 5   | 7      | 6  | 4  | 14 | 14  | 8  | 5  | 4  | 10 | 11  |
| 6                                                          | 2  | 8  | 10 | 10  | 7  | 1  | 15 | 5  | -4  | 7      | 6  | 6  | 17 | -16 | 8  | 5  | 6  | 12 | -12 |
| 6                                                          | 2  | 7  | 17 | 16  | 7  | 1  | 8  | 22 | -22 | 7      | 6  | 8  | 7  | -6  | 8  | 5  | 7  | 10 | -11 |
| 6                                                          | 2  | 5  | 30 | -28 | 7  | 1  | 7  | 8  | -8  | 7      | 6  | 11 | 7  | 7   | 8  | 5  | 9  | 10 | 10  |
| 6                                                          | 2  | 3  | 9  | 9   | 7  | 1  | 6  | 10 | 10  | 7      | 7  | 17 | 6  | 5   | 8  | 5  | 11 | 10 | -10 |
| 6                                                          | 2  | 1  | 7  | -8  | 7  | 1  | 5  | 21 | 20  | 7      | 7  | 12 | 8  | 9   | 8  | 5  | 16 | 5  | 2   |
| 6                                                          | 2  | 0  | 14 | 14  | 7  | 1  | 2  | 29 | -29 | 7      | 7  | 10 | 10 | -11 | 8  | 4  | 12 | 9  | 9   |
| -6                                                         | -2 | 1  | 16 | -16 | 7  | 1  | 1  | 8  | 8   | 7      | 7  | 7  | 9  | -9  | 8  | 4  | 5  | 14 | -13 |
| -6                                                         | -2 | 2  | 14 | -14 | 7  | 1  | 0  | 15 | 15  | 7      | 7  | 5  | 6  | 8   | 8  | 4  | 3  | 8  | 9   |
| -6                                                         | -2 | 4  | 7  | 7   | -7 | -2 | 6  | 5  | -1  | 7      | 7  | 2  | 5  | 4   | 8  | 4  | 2  | 7  | -8  |
| -6                                                         | -2 | 5  | 6  | 5   | -7 | -2 | 3  | 4  | 4   | 7      | 7  | 1  | 4  | 3   | -8 | -4 | 1  | 4  | -3  |

| OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR E TFDTC R -1 |   |    |    |     |    |    |    |    |    | PAGE 10 |    |    |    |    |     |    |    |    |     |
|------------------------------------------------------------|---|----|----|-----|----|----|----|----|----|---------|----|----|----|----|-----|----|----|----|-----|
| H                                                          | K | L  | FO | FC  | H  | K  | L  | FO | FC | H       | K  | L  | FO | FC | H   | K  | L  | FO | FC  |
| 9                                                          | 2 | 8  | 16 | 15  | 9  | 6  | 9  | 7  | 8  | 10      | 2  | 5  | 8  | -8 | 11  | 0  | 0  | 7  | -5  |
| 9                                                          | 2 | 9  | 6  | 6   | 9  | 6  | 11 | 6  | -4 | 10      | 2  | 4  | 8  | -7 | 11  | 1  | 12 | 7  | 1   |
| 9                                                          | 2 | 13 | 6  | 6   | 9  | 6  | 11 | 6  | -4 | 10      | 2  | 2  | 7  | 7  | 11  | 2  | 3  | 6  | 5   |
| 9                                                          | 2 | 14 | 7  | 6   | 9  | 7  | 7  | 11 | 10 | 10      | 6  | 11 | 8  | 5  | -10 | -2 | 2  | 6  | -6  |
| 9                                                          | 3 | 8  | 7  | -8  | 9  | 7  | 6  | 6  | 6  | -10     | -5 | 1  | 5  | 3  | 10  | 1  | 0  | 8  | -6  |
| 9                                                          | 3 | 4  | 5  | -4  | 9  | 7  | 5  | 6  | -6 | 10      | 4  | 13 | 6  | 6  | 10  | 1  | 3  | 4  | -6  |
| 9                                                          | 3 | 1  | 13 | -10 | 9  | 7  | 4  | 5  | -5 | 10      | 4  | 6  | 11 | 10 | 10  | 1  | 4  | 5  | 0   |
| 9                                                          | 3 | 1  | 9  | 13  | 9  | 9  | 15 | 8  | -8 | 10      | 4  | 3  | 4  | -6 | 10  | 1  | 7  | 14 | -14 |
| 9                                                          | 3 | 10 | 6  | 6   | 9  | 9  | 11 | 7  | -7 | -10     | -4 | 1  | 5  | -5 | 10  | 1  | 8  | 5  | -5  |
| 9                                                          | 4 | 8  | 9  | -8  | 9  | 10 | 4  | 6  | 4  | 10      | 3  | 3  | 5  | 6  | 10  | 1  | 9  | 7  | 7   |
| 9                                                          | 5 | 12 | 5  | 4   | 9  | 10 | 10 | 8  | 8  | 10      | 3  | 4  | 6  | 5  | 10  | 0  | 12 | 8  | 7   |
| 9                                                          | 5 | 11 | 9  | 9   | 9  | 10 | 12 | 5  | -6 | 10      | 3  | 6  | 9  | -9 | 10  | 0  | 10 | 7  | -6  |
| 9                                                          | 5 | 9  | 5  | -3  | 9  | 10 | 13 | 8  | -7 | 10      | 3  | 8  | 13 | 13 | 10  | 0  | 7  | 7  | 8   |
| 9                                                          | 5 | 6  | 7  | -7  | 9  | 11 | 12 | 5  | 4  | 10      | 3  | 9  | 5  | 6  | 10  | 0  | 2  | 7  | -8  |
| 9                                                          | 5 | 3  | 6  | 6   | 10 | 10 | 10 | 8  | -7 | 10      | 2  | 9  | 8  | -8 | 10  | 0  | 1  | 5  | 6   |
| 9                                                          | 6 | 5  | 9  | -8  | 10 | 8  | 11 | 5  | -4 | 10      | 2  | 7  | 8  | 7  | -11 | 0  | 2  | 6  | 6   |
| 9                                                          | 6 | 7  | 10 | -10 | 10 | 8  | 2  | 7  | 5  | 7       | 7  | 1  | 4  | 3  | -8  | -4 | 1  | 4  | -3  |



## LEBENS LAUF

|                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <u>Name</u>                 | ROLAND FRANZ GERNER                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| <u>geboren</u>              | 11.11.1954 in Höchstadt/Risch                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| <u>Eltern</u>               | Werkvertreter Josef Gerner und seine Ehefrau<br>Helene Gerner, geb. Scholze                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| <u>Staatsangehörigkeit</u>  | deutsch                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| <u>Familienstand</u>        | verheiratet                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| <u>Schul Ausbildung</u>     | April 1961 - Dezember 1961 Grundschule<br>Hetzerath/Eifel<br>Dezember 1961 - Mai 1964 Grundschule Bretzen-<br>heim/Nahe<br>April 1964 - Mai 1973 Staatliches Gymnasium an<br>der Stadtmauer in Bad Kreuznach.<br>Abschluß: Abitur                                                                                                                                               |
| <u>Wehrdienst</u>           | Juli 1973 - Juni 1975 Ausbildung zum Beobach-<br>tungsoffizier bei der Panzerartillerie in<br>Wetzlar/Lahn                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <u>Studium</u>              | September 1975 Immatrikulation an der Johannes<br>Gutenberg-Universität Mainz im Fach Chemie<br>April 1978 Diplom Vorprüfung in Chemie<br>Februar 1980 mündliche Diplom-Hauptprüfung in<br>Chemie<br>März 1980 Beginn der Diplomarbeit<br>Dezember 1980 Abschluß der Diplom-Hauptprüfung<br>in Chemie mit Beendigung der<br>Diplomarbeit.<br>Promotionsbeginn                   |
| <u>Stipendien</u>           | Mai 1981 Adolf-Todt-Stipendium des Jahres 1981<br>Mai 1981 - Oktober 1981 Chemiefondsstipendium<br>des Verbandes der Chemischen Industrie                                                                                                                                                                                                                                       |
| <u>Berufliche Tätigkeit</u> | November 1981 - Mai 1984 wissenschaftlicher<br>Mitarbeiter der Universität Mainz, beauftragt<br>mit der Ausbildung (Seminare und Praktikum)<br>von Studenten in Anorganischer Chemie (Grund-<br>praktikum 2. Semester und Fortgeschrittenen-<br>praktikum im 7. Semester)<br>ab 1. Juni 1984: wissenschaftl. Mitarbeiter bei<br>der Fa. Degussa AG, Zweigniederlassung Wolfgang |









